

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY
POUR OBTENIR LE GRADE
DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Georges IVANOVSKY

Licencié ès Sciences Physiques
Ingénieur E.N.S.I.C.

PREMIÈRE THÈSE — *Contribution à la connaissance du noyau cyclohexanique. Application de la théorie cinétique des collisions à l'étude du mécanisme de la saponification des phtalates acides des alcoylcyclohexanols.*

DEUXIÈME THÈSE — *Rôle physique du solvant dans les cinétiques en solution.*

Soutenues le 3 Juillet 1959, devant la Commission d'examen

Président : M. R. CORNUBERT.

Examineurs : MM. J. BARRIOL, M. NICLAUSE.

Editeur A. MASSON, Chemin des Grosses-Terres, Malzéville.

1959



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY
POUR OBTENIR LE GRADE
DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Georges IVANOVSKY

Licencié ès Sciences Physiques
Ingénieur E.N.S.I.C.

PREMIÈRE THÈSE — *Contribution à la connaissance du noyau cyclohexanique. Application de la théorie cinétique des collisions à l'étude du mécanisme de la saponification des phtalates acides des alcoylcyclohexanols.*

DEUXIÈME THÈSE — *Rôle physique du solvant dans les cinétiques en solution.*

Soutenues le 1959, devant la Commission d'examen

Président : M. R. CORNUBERT.

Examineurs : MM. J. BARRIOL, M. NICLAUSE.

Editeur A. MASSON, Chemin des Grosses-Terres, Malzéville.



Doyen : M. URION.

Assesseur : M. ECHEVIN.

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT, DELSARTE.

Professeurs honoraires : MM. DARMOIS, GUTTON, CROZE, RAYBAUD, FALLOT, LAFFITTE, LERAY, DONZELOT, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, SCHWARTZ, DIEUDONNÉ, de MALLEMANN, LONGCHAMON, OLMER, DODÉ, GAUTHIER.

Maîtres de conférences honoraires : MM. RAUX, LIENHART.

PROFESSEURS

MM.

CORNUBERT, Chimie organique,
CHEVALLIER, Physique,
URION, Chimie biologique,
DELSARTE, Analyse supérieure,
REMY, Zoologie,
ROUBAULT, Géologie,
GUERIN, Chimie industrielle,
VEILLET, Biologie animale,
ÉCHEVIN, Botanique,
WAHL, Chimie org. indus.
BARRIOL, Chimie théorique,
BIZETTE, Physique,

MM.

GUILLIEN, Electronique,
GIBERT, Chim. phys. et électro.
HERVÉ, Calcul diff. et int.
LEGRAS, Mécanique rationnelle,
DAVID, Chimie biologique,
BOLFA, Minéralogie,
NICLAUSE, Chimie,
FAIVRE, Physique appliquée,
AUBRY, Chimie minérale,
COMOLET, Mécanique physique,
DUVAL, Génie chimique,
COPPENS, Radiogéologie.

MAITRES DE CONFÉRENCES

MM.

WERNER, Botanique,
FRUHLING, Radiotechnique,
GAYET, Physiologie,
MANGENOT, Phytopathologie,
LIONS, M.M.P.,
GARNIER, Agronomie,
BRUHAT, Math. gén.
SADRAN, Géochimie,
CHAPON, Chimie biolog.
HADNI, Physique,
Mme ROIZEN, Physique,

MM.

HILLY, Géologie de Lorraine,
MALAPRADE, Chimie,
REGNIER, Physico-Chimie,
LE GOFF, Génie chimique,
KERN, Minéralogie,
WEPPE, Minéralogie appliquée,
LERMUSIAUX, Phy. de l'état métall.
BERNARD, Géologie,
ARAGNOL, Math. (propédeut.),
BONVALET, Mécanique appliquée,
BASTICK, Chimie,
RENARD, Physique théor. et nucléaire.

Secrétaire : M. LAPOINTE.

A la mémoire de mon GRAND-PÈRE

A ma GRAND-MÈRE

A mes PARENTS

*Hommage de mon affection
et de ma profonde gratitude.*

A ma FEMME

*Témoignage d'affection
et de reconnaissance.*

A mon MAITRE

Monsieur R. CORNUBERT
Professeur à la Faculté des Sciences
Correspondant de l'Institut

Hommage respectueux.

AVANT-PROPOS

Le travail que nous allons exposer nous a été proposé par M. le Professeur CORNUBERT ; il a été entièrement effectué dans son Laboratoire, sous sa haute direction.

Nous sommes heureux d'exprimer ici à notre Cher Maître toute notre reconnaissance pour l'intérêt qu'il n'a cessé de nous manifester au cours de nos recherches, la bienveillante générosité avec laquelle il nous a prodigué ses conseils si éclairés, et la formation scientifique que nous avons acquise sous sa très paternelle direction.

Nous adressons tous nos remerciements à Monsieur le Professeur WAHL, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques qui nous a accordé toutes facilités dans nos recherches, ainsi qu'à Messieurs les Professeurs BARRIOL et NICLAUSE qui ont bien voulu accepter de faire partie de notre Jury d'Examen et qui nous ont prodigué si aimablement leurs précieux conseils.

Nous voulons assurer également le Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages de France de toute notre reconnaissance pour l'aide qui nous a été accordée durant l'accomplissement de ce travail ; nous remercions particulièrement son Directeur Général Scientifique, Monsieur le Professeur LETORT, pour la bienveillance qu'il nous a témoignée.

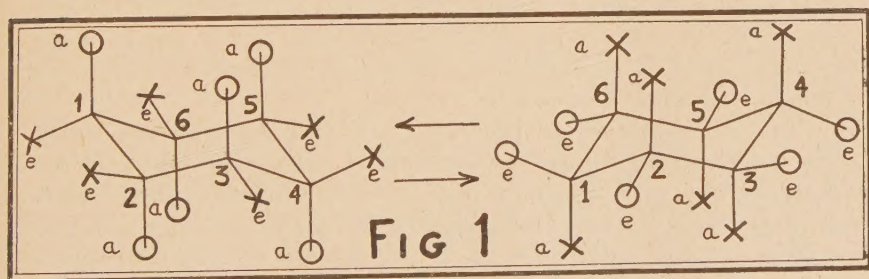
Merci enfin à tous nos Camarades pour les services qu'ils nous ont rendus et l'ambiance sympathique du Laboratoire.

Contribution à la connaissance du noyau cyclohexanique. Application de la théorie cinétique des collisions à l'Étude du mécanisme de la saponification des phtalates acides des alcoylcyclohexanols

PAR G. IVANOVSKY

INTRODUCTION

Les théories modernes s'accordent pour donner au cyclohexane deux structures gauches, l'une en chaise, l'autre en bateau que l'on considère comme étant en équilibre, avec une considérable prédominance de la première à froid. Cela entraîne deux types de substituants : les équatoriaux (e) et les axiaux (a), les premiers étant réalisés de préférence comme le montrent les mesures d'ordre physique. La forme en chaise correspond elle-même à un équilibre entre deux formes (fig. I) par une version du cycle, ce qui entraîne que les substituants en position (e) dans l'une se retrouvent en (a) dans l'autre et vice versa.



Sous cet angle, certains auteurs [(1), (2), (3), (4), (5)] ont essayé d'atteindre des résultats par voie chimique, en particulier grâce à l'étude des saponifications des phtalates acides des divers cyclohexanols substitués.

Au départ, notre travail s'est inséré dans ces études en vue de préciser le rôle des substitutions constituées par des groupes méthyle en position 3 et 4.

En effet, en partant de la quasi identité des constantes de vitesse de saponification des phtalates acides comportant un groupe méthyle en 3 ou en 4 pour les isomères axiaux d'une part et pour les isomères équatoriaux d'autre part, D. CAPON, R. CORNUBERT et Mlle CLAUDON (3) avaient émis l'idée : « hypothèse la plus simple » (4) qu'un groupe méthyle en 4 ou 3 ne devait pas avoir d'influence sur la fonction ester en 1. Cependant, l'existence de deux groupes méthyles respectivement en 3 et 5 n'auraient pas dû se répercuter sur la valeur de la constante expérimentale de saponification, mais l'inverse a été observé.

Nos mesures à 70° et 20 % d'alcool [Tableau (I) et ligne 2 du tableau (II)] confirmant les différences entre les K observés pour divers substituants méthyle en 4 ou 3 (ou 5) et une comparaison plus serrée des couples monométhylés en 4 et en 3 dans des milieux hydroéthanoliques variables à 70° comme à 50° (c. 6, 7, 8, 9 du T. II limitées aux 11 premières l.) ayant révélé que les isomères en 4 se saponifient toujours un peu plus vite que les isomères en 3, nous avons conclu (6) à la non identité de l'influence des groupes méthyle en 3 et en 4 sur le groupe ester en 1. Cette conclusion n'étant plus conforme à l'opinion WINSTEIN et HOLNESS (5) qui eux aussi avaient abouti à l'identité de l'influence des groupes, ici tertioibutylique, en 3 ou 4, lors de la saponification des phtalates acides des tertioibutylcyclohexanols, nous avons examiné la saponification des phtalates acides des isopropyl-3 ou 4 cyclohexanols et trouvé des nombres distincts (Tableau I). En conséquence, nous avons encore été obligé de conclure qu'un certain substituant disposé en 3 ou en 4 n'a pas la même influence sur le groupe ester phtalique en 1. Une influence « à grande distance » entre ces groupes était donc à envisager.

Nous avons également observé (T. I) que les phtalates de la série tétrahydropyranique se saponifient bien plus vite que les phtalates leur correspondant dans la série cyclohexanique. Mais que dans les deux cas l'introduction de quatre groupes méthyle en 3355 entraîne une baisse du K par rapport à celui correspondant au noyau ne comportant pas de substitution.

Pour essayer de mieux étudier cette influence « à grande distance » et d'apporter des réponses à d'autres problèmes, nous avons tenté d'acquérir une connaissance expérimentale et théorique aussi profonde que possible du phénomène de la saponification des phta-

lates acides.

Ces autres problèmes étaient en particulier :

— *Une curieuse variation avec minimum de K en fonction du pourcentage en éthanol.*

— *L'ordre bien différent trouvé entre les coefficients de l'équation d'Arrhénius pour 50° et 70° à 50 % d'éthanol (T. II, l. 13 et 14) d'une part pour les constantes d'action, d'autre part pour les énergies d'activation, ces dernières étant cependant dans l'ordre inverse des K.*

— *La possibilité d'inversion dans l'ordre des K en fonction de la température, ce qui limitait le nombre des conclusions certaines formulables à partir d'un certain ordre des K, uniquement à celles pouvant s'accorder avec cette possibilité de variation de cet ordre. En effet :*

Le rapport des K (T. II, l. 11) mesurés à 50° et 70° montre que le phtalate le plus lent : méthyl 2e ol la croît 1,3 fois plus vite que le plus rapide méthyl 4e ol le et tend donc à s'en rapprocher ; alors que pour 50 % d'éthanol, et aux environs de 50° le méthyl 3e ol le dépasse le cyclohexanol puisqu'ils sont presque confondus à cette température et déjà distincts à 70°.

— *Le maintien et l'existence même de l'équilibre des deux formes obtenues par version du cycle cyclohexanique quand on remplace le petit groupe OH du cyclohexanol en l'estérifiant par l'important groupe phtalate, parce que ce dernier apporte une énorme dissymétrie au cycle cyclohexanique.*

Nous ne devons donc pas a priori ni admettre ni rejeter ce phénomène mais *insister sur cette indétermination à la base*, d'autant plus qu'une mise en évidence certaine de ce phénomène qui n'est que possible semble maintenant très difficile puisqu'on n'a plus le droit d'utiliser l'« hypothèse la plus simple » de la non intervention des groupes 3 et 4 sur la fonction ester en 1. De plus, lorsque le % en éthanol augmente, le K du phtalate de cyclohexanol comparé à ceux du méthyl-4e ol le et du méthyl-4e ol la marque d'abord un rapprochement avec le premier (l'équatorial) dont il est très proche pour 50 % d'éthanol, mais amorce ensuite une importante descente vers le second (l'axial) ce qui l'amène presque à mi-chemin des deux déjà à 80 % d'éthanol. Ceci ne permet pas de fixer une forme prépondérante (a) et (e) pour ce phtalate acide du cyclohexanol à moins de se limiter à un domaine pas trop riche en éthanol, ce qui équivaldrait à admettre de fortes

variations de l'équilibre (a) avec (e) en fonction du pourcentage en éthanol !

— De plus nous avons cherché à savoir *quelles étaient les particules qui réagissent (ions ou molécules)*.

— Pour essayer de résoudre ces divers problèmes, nous avons posé les bases d'une interprétation du mécanisme de la saponification des phtalates acides sous l'angle de la théorie cinétique des collisions en phase liquide. Ceci nous a d'ailleurs conduit à d'autres expériences et d'autres problèmes que nous relaterons au moment voulu et nous a apporté certains renseignements quant aux (ou à la) formes fondamentales du phtalate qui paraissent intervenir au cours de la saponification.

Nous serons amené à estimer que l'intervention de divers facteurs sur K explique ses variations parfois curieuses et montre que l'équation d'Arrhénius n'est pas applicable et que, même dans des conditions identiques, les diverses constantes expérimentales K ne sont pas utilisables quantitativement pour comparer les divers phtalates, elles le seraient au plus qualitativement. Il faut donc comparer leurs variations respectives en fonction d'un facteur déterminé venant modifier les conditions expérimentales.

Nous démontrerons aussi la relation à laquelle les deux formes (e) et (a) doivent satisfaire pour engager simultanément le phénomène de la saponification, réaction qui sera *possible* mais que rien ne viendra *exiger* dans l'état final de nos recherches, puisque les décalages entre les diverses courbes donnant K en fonction de la richesse en éthanol dépendent en particulier des notables différences qui existent entre les concentrations des formes fondamentales activables.

Cette étude qui sera à poursuivre dans l'espoir d'accumuler un jour suffisamment de renseignements pour conclure sur la structure du noyau cyclohexanique, sera conduite selon le plan suivant :

PREMIERE PARTIE. — *Application de la théorie cinétique des collisions à l'étude du mécanisme de la saponification des phtalates acides des dérivés cyclohexaniques.*

— Le but du premier chapitre est de déterminer le rôle des énergies électrostatiques sur les K expérimentaux qu'on écrira en fonction de la constante diélectrique D du milieu et de la force ionique j. Dans ces termes interviendront des constantes propres

aux particules réagissantes, ainsi que la température.

— Nous établirons dans un second chapitre l'équation générale qui régit la constante de vitesse de saponification des phtalates en distinguant les précédents effets électrostatiques, de ceux dus à la solvation ou à une concentration variable des formes fondamentales activables.

— Nous exposerons ensuite la manière dont cette constante expérimentale varie en fonction de D (Ch. 3) et de j. (Ch. 4).

— Compte tenu de ces résultats et en les comparant aux résultats théoriques précédents nous démontrerons dans un cinquième chapitre l'impossibilité d'une réaction de la forme ion + ion et la possibilité d'une réaction de la forme ion + molécule.

L'exploitation de la parfaite vérification expérimentale d'une équation théorique particulière nous amènera à trouver certains renseignements sur le mécanisme de la réaction et la forme fondamentale utile de la molécule de phtalate.

Ce cinquième chapitre clôturera la partie la mieux démontrée de nos résultats.

— Nous montrerons dans un sixième chapitre que la solution générale trouvée précédemment ne peut pas se simplifier, du moins dans l'état final de nos recherches dans cette voie, ce qui nous conduira dans un septième chapitre à exposer cet état final et la façon dont cette étude devrait être poursuivie.

DEUXIEME PARTIE. — *Mise en évidence de certains phénomènes par la mesure des conductivités des solutions de phtalate grâce à un philosophe.*

TROISIEME PARTIE. — *Formule de correction pour améliorer la précision des cinétiques du second ordre au voisinage immédiat de l'équimolécularité et son application aux cinétiques de saponification des phtalates.*

TABEAU N° 1

Phtalates de la série cyclohexanique

3e 5e diméthyl ol 1e	7,68	2e isopropyl ol 1e	0,805
3e 5e diméthyl ol 1a	1,661	2e isopropyl ol 1 a	0,055
3e 3a 5e triméthyl ol 1e	6,436		
3e 3a 5e triméthyl ol 1a	1,05	Phtalates de la série tétrahydropyrannique	
3e 3a diméthyl ol 1	6,70	tétrahydropyrannol	39,7
3e 4e diméthyl ol 1e	6,70	3 e 3a 5e 5a tetraméthyltetrahydropyrannol	23,4
4e isopropyl ol 1e	7,67		
3e isopropyl ol 1a	6,35		

1^{re} PARTIE

Application de la théorie cinétique des collisions à l'Étude du mécanisme de la saponification des phtalates acides des dérivés cyclohexaniques

CHAPITRE I. — Expression des K expérimentaux d'après la théorie cinétique des collisions.

Pour isoler certains facteurs dont la somme constitue l'énergie d'une réaction nous nous AIDERONS de l'introduction d'une constante de vitesse K_{aids} définie comme étant celle que l'on *mesurerait* en l'Absence de toute Interaction à Distance, c'est-à-dire dans un milieu de constante diélectrique infinie; et en dehors de tout effet de Solvation.

La constante expérimentale de vitesse K_{exp} est alors liée à la précédente par la relation

$$— (E + s) / RT$$

$$K_{\text{exp}} = K_{\text{aids}} \times e$$

où (s) est la fonction qui définit la participation énergétique de la solvation dans l'énergie de la réaction. Aucune théorie ne permettant encore d'en prévoir l'allure, nous serons finalement obligé (Ch. VII) de considérer un développement limité empirique.

Il n'en est pas de même de E , énergie électrostatique s'exerçant entre les particules réagissantes, différente selon qu'elles sont des ions ou des molécules; nous calculerons E dans le premier sous-chapitre, ce qui permettra dans le second sous-chapitre d'explicitier E dans une relation plus commode, déduite de la précédente

$$\text{Log } K_{\text{exp}} = \text{Log } K_{\text{aids}} + (\text{Log } S) — E/RT$$

en posant $\text{Log } S = — s/RT$.

A. — Calcul des différentes énergies électrostatiques E .

Nous nous sommes inspirés de certains traités de cinétique chimiques [(7), (8), (9), (10)]. Dans le cas de l'interaction ion (a) — ion (b) comme dans celui de l'interaction dipole permanent (a) — ion (b) on calcule l'énergie par la formule $E = N Z_b \xi P$ où N est le nombre d'Avogadro, ξ la charge de l'électron, Z_b la charge en électrons de l'ion (b) et P l'expression donnée par Debye et E. Hückel pour le potentiel créé à une distance r par la charge Z_a de l'ion (a) ou par le moment μ_a du dipole permanent (a). On

aboutit lorsque les concentrations ne sont pas négligeables, tout en restant faibles :

Dans le premier cas à l'expression

$E = (N. \xi^2. Z_a. Z_b / D r) (1 - \alpha r)$ avec $\alpha = 5,02.10^9 (j/DT)^{1/2}$ en ues CGS

où D est la constante diélectrique du milieu de réaction et j la force ionique soit $(1/2) \sum C_i (Z_i)^2$

Ci étant la concentration en ion g/l pour chacun des ions présents et Zi la charge de l'ion correspondant.

Et dans le cas de l'interaction Dipole permanent (a) — ion (b) à l'expression

$$E = N. Z_b. \xi. \mu_a. \cos \vartheta / D. r^2) (1 - X^2. r^2/2)$$

Que nous obtenons en remarquant qu'il ne faut pas oublier de développer correctement chacun des facteurs du potentiel P jusqu'au second ordre car les termes du premier ordre s'éliminent ; ϑ est l'angle orienté dont il faut faire tourner le vecteur issu du centre O du dipole et allant au point (b) où l'on prend le potentiel pour le faire coïncider avec le vecteur issu du pôle — et allant au pôle +.

Dans le cas de l'interaction ion (b) — dipole (a) créé par polarisation induite, l'énergie est donnée par la formule

$$E = - H^2 N \alpha / 2$$

où α est la polarisabilité induite et H le champ du potentiel inducteur P créé par l'ion (b). Nous avons calculé nous-même cette énergie dans le cas où les concentrations ne sont pas négligeables tout en étant faibles ; en remarquant que H s'obtient en dérivant ce potentiel P de Debye et Hückel par rapport à r, et en effectuant seulement ensuite les développements limités au second ordre, d'où l'expression :

$$E = - (N. \alpha / 2) (Z_b. \xi / D. r^2)^2 [1 - \alpha^2 (r^2 - a^2)].$$

Enfin, dans le cas de l'interaction ion (b) — dipole permanent et induit à la fois, l'énergie électrostatique totale est évidemment la somme des deux dernières énergies électrostatiques que nous venons de calculer.

B. — Relations entre les Kexp et les Kuids.

On passe aux log décimaux au lieu des Log népériens, et l'on porte successivement les quatre valeurs précédentes de E dans l'équation.

$$\log K_{exp} = \log K_{uids} + (\log S) - 0,4343E/RT.$$

Après avoir effectué le calcul de nos divers coefficients numériques on aboutit aux relations suivantes où toutes les valeurs doi-

vent être exprimées en ues CGS et où toutes les Kaids ne dépendent que de T alors que les S et les Kexp dépendent des Variables D, j, T.

Réaction ion + ion.

$$(1) \log K_{\text{exp } i+i} = \log S + \log \text{Kaids} - (7,249. \text{Za. Zb} / 10^4. r. T.) (1/D) \\ + 3,64. 10^6. \text{Za. Zb. } (j/T^3 D^3)^{1/2}$$

Réaction ion + Dipole permanent

$$(2) \log K_{\text{exp } i+dp} = \log S + \log \text{Kaids} \\ - (1,510. 10^6. \text{Zb. } \mu a. \cos \vartheta / r. T^2) (1/D) \\ + (1,903. 10^{25}. \text{Zb. } \mu a. \cos \vartheta / T^2) (1/D^2) j$$

Réaction ion + dipole créé par polarisation induite.

$$(3) \log K_{\text{exp } i+di} = \log S + \log \text{Kaids} \\ + [3,6245. \alpha. (\text{Zb})^2 / T. r^4. 10^4] (1/D)^2 \\ - [9,134. 10^{15}. \alpha. (\text{Zb})^2. (r^2 - a^2) / T^2 r^4] (1/D)^3 j$$

*Réaction ion + dipole permanent et induit à la fois
(Cas général de ion + molécule)*

$$(2+3) \log K_{\text{exp } i+m} = \log S + \log \text{Kaids} \\ - (1,510. 10^6. \text{Zb. } \mu a. \cos \vartheta / r^2. T) (1/D) \\ + [3,6245. \alpha. (\text{Zb})^2 / T. r^4. 10^4] (1/D)^2 \\ + (1,903. 10^{25}. \text{Zb. } \mu a. \cos \vartheta / T^2) (1/D)^2 j \\ - [9,134. 10^{15}. \alpha. (\text{Zb})^2. (r^2 - a^2) / T^2 r^4] (1/D)^3 j$$

CHAPITRE II. — *Equation générale de la constante de vitesse de saponification des phtalates.*

Le mécanisme d'une réaction de saponification de phtalate nécessite l'écriture d'une suite de réactions pour passer de l'état initial fondamental à l'état final ; l'un de ces stades est privilégié, il impose sa vitesse et son ordre. L'expérience prouve que l'ordre deux de la réaction est conservé au fur et à mesure de son avancement ; c'est-à-dire que les différentes formes fondamentales sous lesquelles peut se présenter le phtalate (ion phtalique essentiellement puisque c'est un sel d'acide faible et de base forte, mais aussi un peu de phtalate acide d'hydrolyse, de phtalate monosodique d'alcoyle, etc..., et chacune de ces particules pouvant exister aussi bien à l'état équatorial qu'à l'état axial) restent en équilibre au cours de l'avancement de la réaction, et cela de façon que parmi toutes ces formes fondamentales, celles qui sont capables de réagir, c'est-à-dire de passer par le stade privilégié, et cela avec une

vitesse suffisante, conservent des pourcentages constants par rapport à l'ensemble.

Si, pour l'une de ces formes fondamentales, la vitesse de réaction est de loin la plus grande, les autres formes, au lieu de saponifier chacune pour son propre compte, reconstitueront cette forme privilégiée avec laquelle elles sont en équilibre, et le phtalate subira sa saponification presque uniquement à travers cette forme.

Si, par contre, les plus fortes de ces vitesses sont du même ordre de grandeur, le phtalate réagira sous plusieurs de ces formes à la fois.

Faisons l'hypothèse très logique que la soude agit par les ions OH^- et non par le peu de molécules NaOH qu'elle pourrait contenir, et définissons la vitesse de notre réaction de saponification par la vitesse de disparition de ces ions que nous mesurons par titrage acidimétrique.

$$v = - \frac{dC \text{ ions hydroxyde}}{dt}$$

Nous pouvons toujours écrire que ces ions qui disparaissent sont utilisés pour saponifier chacune des formes fondamentales (ioniques ou moléculaires) du phtalate et cela avec des vitesses (v ioniques et v moléculaires) différentes, certaines pouvant d'ailleurs être nulles. Or comme nos essais montrent que cette vitesse expérimentale dépend de D , j et de T , nous voyons que l'égalité suivante doit être affectée des indices D , j , T .

(4) v exp totale (D , j , T) =

$$\Sigma [v \text{ ioniques } (D, j, T)] + \Sigma [v \text{ moléculaires } (D, j, T)]$$

soit $v = (K_p \cdot C_p \cdot C \text{ soude})$ une de ces vitesses composantes, où C_p est la concentration de la forme fondamentale constituée par les particules p (de phtalate acide d'hydrolyse à OPht équatorial par exemple, ou une toute autre forme).

K_p variera selon T , l'effet de sel dit « primaire », et la constante diélectrique d'après les formules du chapitre I :

Formule n° (1) si la particule p est un ion i ; et n° (2+3) si la particule p est une molécule m .

Plaçons-nous aussi dans le cas le plus général où C_p varie également en fonction de D c'est-à-dire selon le pourcentage en éthanol du milieu hydroalcoolique, en fonction de j selon un « effet de sel secondaire » (une addition de ClNa pouvant déplacer l'équilibre qui régit la concentration C_p de la particule p) ; et, en fonction de T qui déplace également cet équilibre.

On a alors $v = K_p(D, j, T) \cdot C_p(D, j, T) \cdot C_s$;

or v exp totale (D, j, T) = $K_{\text{exp}}(D, j, T) \cdot C_{\text{pht total}} \cdot C_s$

en posant ces valeurs dans (4) et en posant

$H_p = C_p(D, j, T) / C \text{ phtalate total}$, on trouve

$$(5) K_{exp} (D,j,T) = \sum [K_i (D,j,T) \cdot H_i(D,j,T)]$$

$$+ \sum K_m (D,j,T) \cdot H_m (D,j,T)]$$

qui est l'équation la plus générale possible de la constante de vitesse expérimentale de saponification des phtalates.

$K_{exp} (D,j,T)$ est la constante que nous mesurons dans nos cinétiques

les $K_i (D,j,T)$ sont donnés par la formule (1) du Chapitre I

les $K_m (D,j,T)$ sont donnés par la formule (2+3) du Chapitre I

les $H_i (D,j,T)$ représentent les rapports à la concentration C_{pht} . total, des concentrations des diverses formes ioniques fondamentales (activables ou non) possibles du phtalate,

les $H_m (D,j,T)$ représentent les mêmes rapports pour les formes moléculaires.

Remarquons déjà que nous n'avons pas le droit d'appliquer l'équation d'Arrhénius.

$\text{Log } K = (\text{Log constante d'action}) - \text{énergie d'activation}/RT$ au K_{exp} , car même dans le cas le plus simple où un seul des $K.H$ n'est pas nul, l'expression de K_{exp} comporte des termes très importants : (formule 1 ou 2+3 du chapitre I) relatifs à l'énergie électrostatique, variant en fonction de D,j,T suivant des lois différentes de celles d'Arrhénius ; $H_p (D,j,T)$ qui est très faible car nous verrons que l'on est dans le cas d'une réaction ion + molécule, et qui varie en fonction de T suivant une loi propre à l'équilibre d'ionisation où intervient cette particule p ; et enfin le terme dû à la solvation et dont la variation en fonction de T est inconnu.

L'équation d'Arrhénius ne peut s'appliquer qu'à Kuids qui, ne dépend que de la température : il est indépendant de toute autre action physique habituelle (effet de sel primaire et constante diélectrique), chimique (effet de sel secondaire) et effet de solvation. Ce Kuids est la caractéristique profonde de la vitesse d'hydrolyse de chacun des phtalates par les ions hydroxyle, et c'est sur lui que se manifesteront sans doute le mieux les différences des énergies de compression de chacun des phtalates.

Malheureusement il faut attendre que les mesures physicochimiques déterminent les lois de variation de H et de S sans lesquelles on ne peut encore parvenir à Kuids à chaque température, ni discuter de la structure du noyau cyclohexanique grâce à la comparaison des Kuids correspondants à chaque phtalate.

C'est dans ce sens que les futures recherches devront se diriger ; car ce ne sont pas les K_{exp} qu'il faudrait comparer, mais les Kuids.

Nous voyons, en effet, maintenant que les K_{exp} concrétisent

une foule de divers facteurs bien différents dont nous mettrons diverses manifestations en évidence et dont rien ne permet de prévoir a priori les effets possibles : positifs ou négatifs, faibles ou importants, par lesquels telle ou telle substitution sur le noyau cyclohexanique se manifesterait sur ce Kexp.

Mais si nous ne pourrions pas encore accéder aux Kaids, nous montrerons dans cette étude que l'on peut déjà isoler l'influence du facteur structural sur le produit du moment dipolaire permanent de la molécule de phtalate par le cosinus de son angle d'attaque par les ions hydroxyde grâce à la comparaison des variations respectives des Kexp en fonction de certains facteurs isolés venant modifier successivement les conditions expérimentales.

Mais pour cela nous devons préciser maintenant le phénomène réel. Il est régi par cette équation (5) mais le nombre des formes activables (pouvant réagir effectivement) ne doit pas être bien élevé, ce qui fait que certains des produits H.K de l'équation sont nuls ou négligeables.

Jusqu'à présent on a toujours posé a priori l'hypothèse la plus simple qu'une seule des formes fondamentales entre en réaction, sans préciser ou du moins sans trouver s'il s'agit d'une forme moléculaire ou ionique ; ultérieurement on a conçu qu'en réalité chaque phtalate se présentait sous deux formes inversées : mais avait-on le droit d'interpoler a priori les résultats relatifs au cyclohexanol à son ester phtalique introduisant une énorme dissymétrie dans le cycle cyclohexanique ?

Dans ce qui suit nous rechercherons systématiquement quelles sont les solutions à la fois possibles et simples de l'équation (5). Pour cela nous nous appuierons sur l'étude des variations de la constante de vitesse expérimentale en fonction des facteurs simples D et j à 70° et à 50° : T. II (les 11 premières l.); T. III (c. 2); T. V (c. 6 et 7) et, compte tenu de l'équation (5) nous confronterons ces résultats aux équations (1) et (2+3) du chapitre I qui montrent la façon dont varie la constante expérimentale de saponification lorsque la totalité des particules en présence des ions hydroxydes sont à l'état d'une seule forme ionique ou d'une seule forme moléculaire fondamentale, en fonction de 1/D, et de j, et la façon dont T intervient dans l'importance de ces variations en plus de son incidence sur log Kaids.

CHAPITRE III. — *Recherche des solutions possibles de l'équation (5) :*

Variations de K_{exp} en fonction de $1/D$.

Faire varier $1/D$ c'est pratiquement opérer dans des mélanges hydroalcooliques variant de 4 à 80 % d'éthanol en volume d'éthanol *introduit* (c'est-à-dire que par exemple 40 % d'éthanol représentent pour nous un volume de 0,1 l. d'éthanol ajouté à 0,15 l. de solution aqueuse).

Des tables (11) donnent ces constantes diélectriques pour des concentrations exprimées en pourcentages pondéraux. Dans le T. VII (l. 1 et 2) nous indiquons les correspondances de nos pourcentages avec les pourcentages en poids d'alcool, et les valeurs des inverses des constantes diélectriques obtenues alors par interpolation graphique à 70° (T. VII l. 3) et à 50° (T. V c. 3).

L'examen du T. VII l. 4 montre que les constantes de vitesse expérimentales pour le phtalate de cyclohexyle passe par un minimum vers 50 % d'éthanol, ce qui se vérifie aussi pour les autres phtalates (T. II, c 2 à 9 inclusivement et correspondant aux 1, 2, 4, 7 et 8). L'ordre respectif des constantes est toujours conservé quel que soit D , mais avec cependant un certain rapprochement des valeurs à ce minimum.

A moins d'admettre que le phtalate acide de cyclohexyle possède à l'état activé un pourcentage de formes OPht équatoriale et axiale *variant* avec le pourcentage en éthanol du milieu, on peut déjà affirmer qualitativement qu'il est risqué comme nous l'avons exposé dans notre introduction, *de tenter d'évaluer ce pourcentage* par comparaison avec les K des phtalates de méthyl 4e cyclohexanol 1e et du méthyl 4e cyclohexanol 1a, et cela avant de connaître les facteurs qui, entre 50 % et 80 % d'éthanol amènent le K du cyclohexanol depuis le voisinage de l'équatorial jusqu'à presque mi-chemin de l'axial. Ces facteurs dont nous connaissons maintenant la multiplicité peuvent très bien expliquer aussi bien la place que la variation du K du cyclohexanol par rapport à celles des deux autres, sans qu'on ait besoin d'introduire cette notion d'équilibre que rien d'ailleurs ne viendra imposer dans nos recherches.

Nous avons calculé aussi le rapport des K dans l'éthanol à 4 % à celles dans l'éthanol à 80 % : leur comparaison décèle un certain ordre (T. II, l. 8).

A 50° (T. V, c. 6) le minimum a lieu pour le phtalate de cyclohexyle vers la concentration de 65 % en éthanol mais pour l'éthanol à 50 % le phtalate de cyclohexyle est identique à celui du

méthyl 3e cyclohexanol le aux erreurs d'expérience près.

TABLEAU N° V

1	2	3	4	5	6	7	8
Tempé- rature	% vol. éthanol	(1/D) . 100	acétate cyclo- hexyle	pht. de méthyle	phtalate ordinaire	de cyclohexyle + CINa mesuré	+ Cl Na calculé
50°	4	1,4671		46,5	3,426	3,914	3,793
50°	30	1,7771	203	24,4	1,45		
50°	50	2,1645	120	16,8	0,901		
50°	65	2,6316	99,5	14,96	0,880		
50°	80	3,3333	85	18,8	1,439	2,383	2,272
50°	80 + CINa		89,6	31,9	2,383		
40°	4	1,3998			1,745	1,983	1,926

Quant à l'origine du minimum de la vitesse, elle se dégage (T. V, c. 4, 5, 6) de l'étude des cinétiques de saponification à 50° du phtalate acide de méthyle (minimum à 65 %), de l'acétate de cyclohexyle (décroissance régulière de 4 à 80 % d'éthanol) et de leur comparaison à celle du phtalate acide de cyclohexyle : *le minimum est dû au reste phtalique et non au noyau cyclohexanique ni à l'interaction de ces deux restes. Voici donc pourquoi pour tous les phtalates les règles de variation en fonction de 1/D (et de j : voir plus loin) ont la même allure. La cause en est la prédominance sur la molécule des effets dus au reste phtalique toujours identique à lui-même et dont les effets suivent ces règles.*

Ce n'est que dans les facteurs entraînant des différences dans les courbures et les ordonnées à l'origine des courbes $K = f(1/D)$ et dont la somme provoque certains décalages de ces courbes dans certains domaines particuliers des variables extérieures (D, j, T , nature du solvant), qu'apparaissent *les effets (sur K_{ids}, H et sur S) liés à la structure du noyau cyclohexanique et à son interférence avec le noyau phtalique.*

La mesure dans l'éthanol à 20 % et 70° par exemple nous donne une évaluation dans ces conditions bien déterminées de cette somme aux multiples causes qu'est le décalage entre ces courbes (T. I et T. II l. 2). Cela nous montre que toute différence si faible soit-elle, existant entre les formules spatiales des cyclohexanols, différence portant sur la nature, le nombre et la position des divers groupes alcoyle substituants, entraîne pratiquement toujours une différence plus ou moins importante entre les K des phtalates correspondants mesurés dans des conditions identiques mais particulières.

Comme nous l'avons déjà signalé, il faut se méfier de la comparaison entre ces K dont la nature même de l'ordre est apte à des modifications possibles en fonction des variables extérieures (D, j, T , nature du solvant).

Ce que nous utiliserons plutôt au cours de notre travail c'est le fait que les différences structurales citées entraînent presque toujours des variations différentes des K pour les divers phtalates, en fonction de facteurs isolés, ce qui impose évidemment une recherche approfondie des effets possibles de la variation de chacun de ces facteurs sur les autres.

CHAPITRE IV. — *Recherche des solutions possibles de l'équation (5) : Variation de K_{exp} en fonction de la force ionique j .*

Pour faire varier j nous avons d'abord introduit dans nos solutions une certaine quantité constante de $ClNa$ fondu (0,8766 g représentant une augmentation de j de 0,06) à des concentrations en éthanol variables : ($1/D$) variable (T. II c. 1 et 10). Nous avons vérifié sur le phtalate de cyclohexyle et sur celui du méthyl 4e cyclohexanol le que l'augmentation de la constante de vitesse est d'autant plus forte à quantité constante de $ClNa$ ajouté qu'on se trouve à un pourcentage d'éthanol plus élevé, cela étant valable aussi bien à 70° qu'à 50° (T. V c. 7); enfin (T. III c. 2) qu'elle est d'autant plus forte pour le phtalate de cyclohexyle à 4 % d'éthanol que l'addition de $ClNa$ est plus importante.

Quant à l'origine de cet effet de sel, elle se dégage de l'étude des cinétiques de saponification à 50° dans l'éthanol à 80 % (T. V c. 4, 5, 6) des phtalates acides de méthyle (K presque doublé grâce à l'apport de 0,8766 g de $ClNa$), de l'acétate de cyclohexyle (K augmenté de 5 % environ) et de leur comparaison à celle du phtalate acide de cyclohexyle (K également presque doublé).

La présence de l'effet de sel n'est donc elle aussi liée qu'au reste phtalique.

D'autre part : toute variation de D entraîne une variation de la constante K_{exp} pour l'acétate de cyclohexyle, et puisque cette dernière n'est pratiquement pas modifiée par l'addition de chlorure de sodium cela démontre expérimentalement que si cette variation n'est due qu'à un effet de j sur D et non à un léger effet de sel primaire propre à l'acétate de cyclohexyle, *la constante diélectrique D du milieu ne peut dépendre de j que d'une manière bien faible.*

CHAPITRE V. — Recherche quantitative des solutions possibles de l'équation (5) d'après les résultats numériques précédents relatifs à l'effet de sel.

Nous allons étudier successivement la possibilité et l'impossibilité de certaines solutions particulières *simples* de l'équation (5) comme nous l'avons exposé à la fin du chapitre II.

A. — Impossibilité d'une solution de la forme.

$K_{\text{exp}}(D, j, T) = K_i(D, j, T) \cdot H_i(D, T)$ avec $S = S(D, T)$.

Correspondant au cas où le phtalate ne réagit que par l'intervention de sa seule forme fondamentale : ion phtalique, et où le pourcentage $H_i(D, j, T)$. 100 de cette forme ainsi que les effets de la solvation sont supposés indépendants de la force ionique j , mais peuvent ou non dépendre de D et de T .

A 4 % d'éthanol et à 70° l'équation (1) du chapitre I s'écrit
 $\log K = \text{constante} + 1,17 \cdot \text{Za} \cdot \text{Zb} \cdot j^{0,5}$

Si j_0 est la force ionique sans ClNa et j avec ClNa il vient :

$$\text{Za} \cdot \text{Zb} = (\log K \text{ avec ClNa} - \log K \text{ sans ClNa}) / 1,17 (j^{0,5} - j_0^{0,5})$$

= un nombre entier petit.

Une addition de 0,1461 g de ClNa entraîne une variation de j de 0,01. Or $0,02 < j_0 < 0,04$ ce qui correspond à une ionisation nulle ou totale du phtalate, celle de la soude restant totale, d'où

$$0,072 < \text{Za} \cdot \text{Zb} < 0,097$$

le nombre entier le plus voisin est 0

donc si $\text{Za} = -1$ on aura $\text{Zb} = 0$ c'est-à-dire que la particule (b) sera une molécule et non un ion.

(a) peut représenter aussi bien la soude (ion hydroxyle réagissant sur une molécule de phtalate) que le phtalate (ion phtalique réagissant sur les molécules NaOH). Dans les deux cas la forme moléculaire se trouve à une concentration $H \times 100$ très faible.

Nous choisissons la première solution parce qu'elle est la seule compatible avec les différences que nous trouverons pour les moments dipolaires permanents de la molécule quand on compare les différents phtalates (T. II, 1. 12).

B. — Possibilité d'une solution de la forme

$K_{\text{exp}} (D, j, T) = K_m (D, j, T) \cdot H_m (D, T)$ avec $S = S (D, T)$.

Elle correspond au cas où le phthalate ne réagit que par l'intervention d'une seule de ses formes moléculaires à l'exclusion de toutes les autres formes moléculaires ou ioniques et où le pourcentage $H_m (D, T)$. 100 de cette forme fondamentale (très faible comme on l'a déjà dit) et $S (D, T)$ sont indépendantes de j (comme nous le démontrerons dans notre troisième conclusion de ce chapitre) mais peuvent ou non dépendre de D et de T .

$K_m (D, j, T)$ étant donné par l'éq. (2+3) du chap. I, il vient :

$$(6) \log K_{\text{exp}} (D, j, T) = \log S (D, T) + \log H_m (D, T) + \log K_{\text{aids}} \\ - B (1/D) + (e_1 + e_2 \cdot j) (1/D)^2 - f_2 \cdot j (1/D)^3$$

où tous les coefficients dépendent de la température.

I. — Vérifications expérimentales des prévisions théoriques relatives à l'effet de sel.

Nous effectuerons la soustraction

$\log K_{\text{exp}}$ avec ClNa — $\log K_{\text{exp}}$ sans ClNa

ce qui éliminera tous les termes indépendants de j de l'éq. (6) donc en particulier S et H c'est-à-dire que ce qui va suivre sera valable quels que soient les effets de la solvation et le pourcentage de la forme fondamentale envisagée même si ces effets varient en fonction de la teneur en éthanol employée.

Nous éliminerons encore ainsi la valeur mal connue de la force ionique j_0 sans sel qui, comme on l'a vu, est comprise entre 0,04 et 0,02, valeurs pour lesquelles le phthalate est supposé entièrement ou pas du tout ionisé, la soude l'étant entièrement.

Nous divisons notre étude en quatre sous-paragaphes.

a) Etude de l'effet de sel en fonction de j .

Donnons à $(1/D)$ une valeur déterminée $1/D = 1,610$ correspondant à 4 % d'éthanol à 70°; la force ionique totale j étant variable. Soustrayons les deux expressions que prend (6) avec et sans ClNa .

Il vient :

$$\log K_{\text{sel}} - \log K_{\text{sans sel}} = (j - j_0) (1,610)^2 (e_2 - 1,610 \cdot f_2)$$

qui doit être une droite de pente $e_2 - 1,610 \cdot f_2$ si l'on porte $Y_{\text{exp}} = \log K_{\text{sel}} - \log K_{\text{sans sel}}$ (différence des log des K_{exp} de T. III c. 2) en fonction de

$$X_{\text{exp}} = (j - j_0) \cdot (1,610)^2.$$

Nous négligeons la valeur de G avec 0,1461 g de ClNa car l'effet de sel expérimental est trop faible ce qui rend la valeur de G assez imprécise (à peine supérieure à 1.000 au lieu d'être de l'ordre de grandeur de 3.000).

Quant aux valeurs trop fortes de j , il ne faut pas s'étonner que pour elles la loi linéaire ne soit plus valable étant donné que lors de l'établissement de la formule (2+3) du chapitre I nous avons supposé que les valeurs de j étaient faibles.

b) *Etude de l'effet de Sel en fonction de (1/D).*

Donnons maintenant à j une valeur constante :

($j - j_0 = 0,06$ pour 0,8766 g de ClNa) D étant variable et T étant toujours égal à $273^\circ + 70^\circ$. Il vient :

$$\log K_{\text{sel}} - \log K = 0,06 (1/D)^2 [e_2 - f_2. (1/D)]$$

$$\text{si l'on pose } \log K_{\text{sel}} - \log K = Y_{\text{exp}}$$

$$\text{et } 0,06. (1/D)^2 = X_{\text{exp}}$$

la courbe expérimentale $Y = f(X)$ (fig. 2 : courbe 2) sera une courbe dont la pente en un point sera $e_2 - f_2. (1/D)$.

Or on constate que c'est pratiquement une droite et que cette droite est confondue avec la précédente ce qui impose $f_2 = 0$ et il reste $e_2 = 3.000 =$ pente commune de ces deux « droites ».

Nous avons aussi présenté ce résultat sous forme de tableau (n° IV) en calculant à chaque fois la pente G de notre courbe par l'équation :

$$Y_{\text{exp}} (\text{c. 3 et 5}) / X_{\text{exp}} (\text{c. 2}) = \text{pente } G (\text{c. 4 et 6})$$

d'où l'on déduit également $f_2 = 0$ car G est constant aux erreurs expérimentales près. Il suffit en effet d'une erreur maxima de 2,5 % sur chacun des K (et en négligeant les erreurs sur les D) pour que les deux valeurs extrêmes de G trouvées pour le méthyl 4e cyclohexanol le deviennent égales.

TABLEAU N° IV

1	2	3	4	5	6
% vol. éthanol	$X_{\text{exp.}} 10^5$	Cyclohexyle		Méthyl 4e ol 1e	
		$Y_{\text{exp.}} 10^5$	Pente G	$Y_{\text{exp.}} 10^5$	Pente G
4	1,5552	4.717	3.030	4.632	2.980
50	3,492	12.024	3.443	15.480	4.433
72	6,380	19.163	3.000		
80	8,580	22.633	2.640	20.999	2.450

Soulignons l'importance qu'il faut accorder au fait que les *deux droites trouvées sont bien confondues* et donnent donc bien la même valeur pour e_2 . Cela *prouve* que dans l'équation (6) le terme d'effet de sel est *bien* en $e_2.j.(1/D)^2$, ce qui contribue à *vérifier expérimentalement* les calculs théoriques sur l'effet de sel exposés dans le chapitre I et à justifier nos calculs de $\mu_a.\cos\vartheta$ pour les divers phtalates en appliquant l'équation (7).

$$(7) \log K_{\text{exp sel}}(D, j, T) - \log K_{\text{exp}}(D, j_0, T) = e_2 (j - j_0) (1/D)^2 \\ = (1,903.10^{25} . Z_b . \mu_a . \cos\vartheta / T^2) . (\sum \text{Cis} . Z_{is}^2) (1/D)^2$$

où la somme $\sum \text{Cis} . Z_{is}^2$ ne s'étend plus qu'aux Ions Supplémentaires du sel introduit.

c. — Etude de l'effet de sel en fonction de la température.

Donnons à $j - j_0$ la valeur 0,06 qui entraîne un effet de sel suffisamment important pour être déterminé avec assez de précision, alors que des valeurs plus importantes s'écartent de la loi théorique qui n'est valable que pour des valeurs de j assez faibles, et compte tenu des variations de D en fonction de la température voyons si l'effet de sel obéit encore à la formule (7) quand on se place à trois température distinctes 70° , 50° et 40° , (T. V. c. 6 et 7) et (T. II c. 1 et 2).

En écrivant cette équation à deux températures différentes T_1 et T_2 et en en faisant le rapport il vient finalement l'équation (8) pour des pourcentages identiques en éthanol.

$$(8) \log K(\text{sel}, T_2, D) = \log K(T_2, D)$$

$$(T_1/T_2)^2 [(1/D \text{ à } T_2)^2 / (1/D \text{ à } T_1)^2] [\log K(\text{sel}, T_1, D) - \log K(T_1, D)]$$

équation que nous vérifions en comparant dans le tableau V $K_{\text{exp}}(\text{sel}, T_2, D)$ (c. 7) avec $T_2 = 273^\circ + 50^\circ$ ou 40° à la valeur K calculée (sel, T_2, D) (c. 8) d'après l'équation (8); connaissant la constante expérimentale sans ClNa à la température T_2 considérée (c. 6), les valeurs expérimentales de ces constantes avec et sans ClNa pour $T_1 = 273^\circ + 70^\circ$ (T. II c. 1 et 2; I. 1 et 7) et celles des constantes diélectriques (T. V c. 3 et T. VII l. 3).

Les faibles erreurs relatives trouvées doivent rendre compte à la fois de la somme des erreurs dues aux quatre valeurs expérimentales de K ainsi qu'aux deux valeurs des carrés des constantes diélectriques dont nous nous servons. *L'expérience, ici encore, vérifie donc parfaitement les prévisions théoriques.*

d) — *Etude de l'effet sel en fonction de la forme explicite de $j = 1/2 (\sum C_i. Z_i^2)$.*

Il faut vérifier que à D et T constants, ce terme en effet de sel qu'on vient de voir être linéairement proportionnel à la *quantité* de ClNa introduite, est bien proportionnel à l'expression numérique de cette quantité quand elle est donnée par la formule $j = 1/2 (\sum C_i. Z_i^2)$ où j serait un nombre qui dépend donc de la charge Z_i des ions mais qui est indépendant de la nature chimique du sel : tous les ions se valent à charge égale, et cela quelle que soit la formule chimique de chacun d'eux.

Nous avons ajouté des sels neutres de sodium au phtalate de cyclohexyle à 70° en choisissant un j supplémentaire toujours le même de 0,06 pour les mêmes raisons que celles exposées en (C) et le milieu éthanolique à 50 % car l'effet de sel y est bien plus important qu'à 4 % (précision augmentée) et aussi parce que les sels sont plus certainement dissous avec l'éthanol à 50 % qu'avec celui à 80 %.

Un ion bivalent comptant 4 fois plus qu'un ion monovalent pour avoir le même j supplémentaire de 0,06 nous avons dû donc prendre trois fois plus de mole de sels monovalents (0,005 mole dans 0,25 l.) que des divalents (0,015 mole), et dans une dernière expérience nous avons multiplié par 2,5 les concentrations (restant équimoléculaires) de soude et de phtalate (1/200 de mole de phtalate $\times$ 2,5 et dissous dans 0,25 l.) pour avoir encore un j supplémentaire de 0,06 avec l'hypothèse que le phtalate est totalement ionisé.

Le but de cet essai est de montrer, en tablant sur une ionisation presque totale des phtalates que l'effet de sel provoqué par les ions initiaux de la soude et du phtalate (force ionique initiale j_0) obéit à la même loi en $C_i. Z_i^2$ que l'effet de sel dû à l'addition de sels supplémentaires.

TABLEAU N° VI

	Chlorure	Acétate	Phtalate	Succinate	Adipate	C $\times$ 2,5
Kexp	5,21	5,13	4.44	4,59	4,57	4,81
avec dans 0,25 l.	0,015 mole des deux premiers sels (1) (2)					
	0,005 mole des trois autres (3) (4) (5).					

Sans sel et avec les concentrations habituelles on a $K_{exp} = 3,95$.

Ce tableau nous montre que les résultats trouvés pour ces diverses expériences *sont bien tous à peu près identiques* ce qui établirait que l'effet de sel semble bien être proportionnel à une quantité de la forme $j = 1/2 \sum C_i Z_i^2$ où

1) *Tous les ions* doivent être considérés : non seulement ceux dus à l'apport de sel supplémentaire, *mais aussi ceux représentés par les formes ioniques des réactifs* comme le montre notre dernière expérience.

2) et où *les concentrations des ions sont bien multipliées par leur charge Z_i élevée au carré* puisqu'il faut trois fois moins de mole de sel divalent que de monovalent pour obtenir le même effet de sel: l'effet d'un ion divalent est donc bien quatre fois supérieur à celui d'un ion monovalent.

Dans les écarts expérimentaux trouvés, il faudrait aussi tenir compte des *différents coefficients d'activité*, venant légèrement modifier les C_i que nous considérons dans le calcul de j , et peut-être aussi d'ionisations incomplètes des sels des diacides capables peut-être de former des cycles de chélation par leur molécule de diacide d'hydrolyse).

II. — *Application des résultats trouvés par l'effet de sel à l'étude du mécanisme de la réaction.*

Nous venons de vérifier que la formule théorique (7) relative à l'effet de sel est en parfait accord avec toutes nos expériences réalisées dans les conditions les plus diverses de température, de constante diélectrique D (variant elle-même avec la température) et de force ionique j .

Ceci démontre :

1) Que nos considérations du chapitre I sur l'application de la théorie cinétique des collisions sont parfaitement *vérifiées par l'expérience*.

2) Qu'en particulier, l'étude des constantes expérimentales en écrivant leurs $\log K$ en fonction de $(1/D)$ n'est pas une simple vue mathématique.

3) Que la solution envisagée dans ce sous-chapitre B, que nous avons exposée tout au début de ce sous-chapitre, est une « *solution possible* » et que $H_m(D,T)$ et $S(D,T)$ que nous avons supposé dépendre ou non de D et de T (et qui comme on l'a vu *s'éliminent* par différence (formule 7) chaque fois que nous étudions une *variation de K par effet de sel*, sont bien indépendants de j comme nous l'avions supposé dans l'examen de cette « *solution* ».

En effet : s'ils dépendaient de j , cela entraînerait une variation supplémentaire de $\log K$ (sel, D,j,T) — $\log K(D,j_0,T)$ suivant une loi différente de l'équation théorique (7) qui ne pourrait plus être vérifiée par l'expérience.

Ceci veut dire en d'autres termes :

Que l'addition d'ions sodium (et d'ailleurs aussi d'ions chlore) ne *déplace pas l'équilibre* qui régit la concentration ($H \times C$ totale en phthalate) de la forme moléculaire fondamentale utile, autrement dit : *la concentration de la forme fondamentale moléculaire utile est indépendante de la concentration en ions sodium*.

Ou encore : *l'effet de sel secondaire est négligeable et l'effet de sel global n'est dû qu'à l'effet de sel primaire agissant selon la formule (7)*.

Remarquons aussi qu'on a la relation

$C.$ forme fond. moléculaire utile / $C.$ en pht. total = constante. Constante au cours d'une réaction puisque l'ordre deux est conservé et constante lorsque l'on multiplie les concentrations initiales des réactifs par 2,5 puisque la vitesse de réaction n'est alors augmentée que suivant l'équation (7) c'est-à-dire suivant uniquement l'effet de sel primaire. Aucun effet de sel secondaire n'est donc venu modifier ce rapport de concentrations.

Mais quelle peut être cette forme fondamentale moléculaire utile qui se trouve d'ailleurs obligatoirement à une très faible concentration ?

Il est aisé de vérifier, étant donné les deux relations que doit satisfaire la concentration en forme fondamentale moléculaire utile, et en étudiant sur les équilibres d'ionisation et d'hydrolyse les possibilités d'effet de sel secondaire dû aussi bien à des additions de sel supplémentaire qu'à la multiplication des concentrations initiales des réactifs; que le phthalate moléculaire de sodium et d'alcoyle ne peut pas réagir, et que pour que ce soit le phthalate acide d'hydrolyse qui réagisse (il y d'ailleurs une possibilité de chélation de son H acide ce qui augmenterait sa concentration totale malgré la présence des ions hydroxyde) il est nécessaire

qu'en *milieu basique* la constance du produit ionique de l'eau ne soit plus vérifiée mais que ce soit la très faible concentration en ion hydrogène qui reste alors constante.

Enfin les expériences de W. Hückel et ses collaborateurs (12) sur la saponification du phtalate acide de cyclohexyle dans certaines conditions particulières mais identiques conduisent au même résultat (aux erreurs d'expérience près), que la saponification soit effectuée à l'aide de soude ($K_{exp} = 0,133$ et $0,133$) ou de potasse ($K_{exp} = 0,131$ et $0,130$).

Nous en déduisons que si l'on considère *la grande influence* des substitutions du noyau cyclohexanique et de la nature différente des restes acides des esters de cyclohexyle sur la valeur de K , il faut estimer qu'il y a *peu de chances* que ce soit le sel moléculaire alcalin et d'alcoyle qui réagisse; sa molécule en effet contiendrait soit du sodium, soit du potassium ce qui *pourrait* entraîner aussi une influence sur K .

L'identité des deux résultats de W. Hückel s'explique très bien par *l'identité* dans les deux cas de la molécule fondamentale réagissante, le phtalate acide d'hydrolyse.

4) Que la bonne vérification de la formule (7) justifie son emploi pour le calcul de $\mu_a \cos \vartheta$ à partir des valeurs expérimentales de e_2 pour chaque phtalate et montre que cette valeur de $\mu_a \cos \vartheta$ est une constante indépendante de $1/D$ toujours à nos erreurs expérimentales près.

Pour calculer e_2 puis $\mu_a \cos \vartheta$ à l'aide de la formule (7) nous avons opéré en présence de 0,8766 g de $ClNa$ et dans l'éthanol à 50 %, le choix de ces conditions ayant déjà été justifié. (Ch. V, B, I, d) les valeurs de $\mu_a \cos \vartheta$ ont été portées : T. II l. 12. *L'ordre de grandeur trouvé* pour μ_a , puisque $\cos \vartheta < 1$ est d'au moins 20 à 30 Debye, ce qui est évidemment supérieur aux moments dipolaires des esters phtaliques neutres

phtalate diméthylque 2,3 Debye à 2,8 Debye

phtalate diéthylque 2,4 Debye

(13)

(14)

mais normal puisque toute forme moléculaire de nos phtalates est forcément très polaire; en effet, en tant que sel d'acide faible et de base forte, en principe, tout le phtalate devrait être à l'état ionisé et le peu qui ne l'est pas est forcément très polaire.

Quant au signe négatif de $\mu_a \cos \vartheta$ nous pensons qu'il aura une importance fondamentale dans les futures études du mécanisme stérique de la réaction. En effet μ_a est toujours positif de par sa définition de moment dipolaire donc $\cos \vartheta < 0$ c'est-à-dire que quelque chose empêche l'ion hydroxyde d'attaquer la molécule du côté de son pôle positif comme il aurait dû le faire préférentiellement.

Certaines raisons, comme l'empêchement stérique ou la nature même du regroupement des liaisons, imposent donc à l'ion hydroxyde une attaque dans la région du pôle de même signe. Nous concevons donc l'intérêt de mesures physiques qui pourraient donner directement μ_a et d'où par comparaison avec les $\mu_a \cos \vartheta$ déterminés grâce aux effets de sel des mesures de cinétique étudiées, nous pourrions tirer $\cos \vartheta$ pour chacun de nos divers phtalates, c'est-à-dire pénétrer dans la stéréochimie du mécanisme de la réaction.

Rappelons que l'effet de sel est dû au reste phtalique, ce qui prouve que le fort dipole permanent qui le crée se trouve inclus dans ce reste.

L'hypothèse la plus simple, vu l'ordre de grandeur élevé de ce dipole et vu la forte probabilité de l'ionisation de la fonction acide non estérifiée, est que c'est cette fonction qui est très fortement dipolaire et que si d'autres dipôles se forment au cours du mécanisme de la réaction, leurs effets sur l'ion hydroxyde sont aussi négligeables que ceux observés lors de la saponification de l'acétate de cyclohexyle (effet de sel, donc moment dipolaire négligeable).

La comparaison des valeurs de $\mu_a \cos \vartheta$ nous montre que à des erreurs relatives sur les valeurs de K de 0,8 % au maximum $\mu_a \cos \vartheta$ est identique pour le couple des deux phtalates du méthyl 4 cyclohexanol d'une part et pour celui des deux phtalates du méthyl 3 cyclohexanol d'autre part. On en conclut que le moment dipolaire de la molécule fondamentale utile de phtalate, multiplié par le cosinus de l'angle d'attaque ϑ , ne dépend que de l'emplacement 3 ou 4 des radicaux méthyle de substitution sur le noyau cyclohexanique, mais est indépendant des positions *ea*, ou *ee* envisagées pour ces radicaux comme pour le reste phtalique.

Il n'en est cependant pas de même si le groupe méthyle est en 2.

Cette conclusion, ainsi que la comparaison avec des $\mu_a \cos \vartheta$ du phtalate de cyclohexyle (qui est plus faible) et du tétraméthyl 3355 (qui est plus fort) montrent qu'il existe trois possibilités d'interprétation de ces faits :

Ou bien : il existe un effet polaire propre au groupe méthyle et dont l'importance ne peut s'expliquer que par une propagation à travers tout le cycle cyclohexanique pour se faire sentir jusqu'à

dans la liaison polaire incluse dans le reste phtalique (car le $\mu_a \cos \vartheta$ du phtalate de cyclohexyle est bien différent de celui d'un méthyl 4),

Ou bien : l'angle d'attaque ϑ est fortement influencé par les groupes méthyles considérés,

Ou bien : les deux choses sont simultanément possibles.

Des mesures physiques des μ_a donneront la solution à ce problème qu'on devrait déjà associer à ceux où l'on aura des groupes isopropyle ou tertiobutyle à la place des groupes méthyle et où il faudra étudier deux aspects des phénomènes :

— apprécier le rôle de la nature du substituant en une position 3 ou 4 donnée,

— vérifier si ici encore n'importera que la nature de la position 3 ou 4 (les positions (ea), ou (ee) envisagées pour ces radicaux comme pour le reste phtalique n'intervenant pas).

Quelle que sera l'explication elle montrera certainement déjà pour les groupes méthyle la *possibilité d'une action « à grande distance » de ces substituants* où qu'ils soient, non seulement sur la position 1 mais peut-être même aussi sur la deuxième fonction acide du reste phtalique.

Ce sont de telles actions à *grande distance*, qui, manifestées sur les divers facteurs dont le produit représente K_{exp} expliquent les différences (parfois d'ailleurs assez légères) de ce dernier en fonction de la nature, du nombre et de la position 3 ou 4 de ces substituants.

5) *Que la condition pour observer simultanément la réaction des deux formes inverses à l'état moléculaire est qu'elles aient le même $\mu_a \cos \vartheta$ (à moins qu'il y ait d'autres phénomènes compliqués de compensation, ce qui semble improbable).*

En effet : considérons l'équation (6) pour chacune de ces deux formes. D'après l'équation (5) on voit que la constante expérimentale de vitesse s'écrira :

$$K_{exp} (D, j, T) =$$

$$\begin{aligned} & \text{Koids me} \cdot \text{Se} (D, T) \cdot \text{Hme} (D, T) \cdot 10^{-10} - \text{Be.} (1/D) + [e1(e) + e2(e)j] (1/D)^2 \\ & \text{Koids ma} \cdot \text{Sa} (D, T) \cdot \text{Hma} (D, T) \cdot 10^{-10} - \text{Ba.} (1/D) + [e1(a) + e2(a)j] (1/D)^2 \end{aligned}$$

Si les deux formes moléculaires inversées ont le même $\mu_a \cos \vartheta$ c'est-à-dire le même e_2 , le terme en dix élevé à la puissance $e_2.j.(1/D)^2$ se met en facteur et la différence $\log K_{\text{exp sel}} - \log K_{\text{exp}}$ redonne bien précisément l'équation (7) que l'on sait être parfaitement vérifiée par l'expérience.

C'est-à-dire que lorsque les deux formes moléculaires (e) et (a) ont le même $\mu_a \cos \vartheta$, l'expérience vérifie l'équation théorique obtenue relative à l'effet de sel.

Si par contre ils sont différents, la loi sera visiblement différente car le terme en effet de sel ne pourra plus se mettre en facteur et il faudra des phénomènes compliqués de compensation pour que les variations des $\log K$ soient encore en $e_2.(1/D)^2.j$.

Remarquons bien que rien ne s'oppose à l'égalité des $\mu_a \cos \vartheta$ pour les formes inversées d'un même phtalate puisque nous avons justement vu que ces valeurs étaient identiques même pour les couples de phtalates différents : les deux méthyl 4 d'une part et les deux méthyl 3 d'autre part.

Remarquons aussi que rien non plus n'impose la réaction simultanée de ces deux formes du moins dans l'état actuel de nos recherches.

CHAPITRE VI. — Essais de simplification de la solution de l'équation (5).

Dans le chapitre précédent nous avons démontré la possibilité d'une solution particulière de l'équation (5) de la forme $K_{\text{exp}}(D,j,T) = K_m(D,j,T).H_m(D,T)$ avec $S = S(D,T)$ ainsi que la possibilité de la réaction simultanée de deux formes inversées

$$K_{\text{exp}}(D,j,T) = K_{me}(D,j,T).H_{me}(D,T) + K_{ma}(D,j,T).H_{ma}(D,T)$$

$$\text{avec } S_a = S_a(D,T)$$

$$\text{et } S_e = S_e(D,T)$$

mais avec la condition supplémentaire $\mu_{ax} \cos \vartheta_{ax} = \mu_{eq} \cos \vartheta_{eq}$ et tiré des conclusions valables dans chacun de ces deux cas généraux.

Demandons-nous maintenant dans deux sous-chapitres si sont possibles des cas particuliers de ces deux équations générales, c'est-à-dire des solutions plus simples mais s'intégrant dans les précédentes. Comme nous n'envisagerons plus des variations de K_{exp}

mais des K_{exp} eux-mêmes, il va sans dire que ce qui va suivre ne sera valable que s'il n'existe pas d'autres termes électrostatiques dans K_m que ceux dont nous avons parlé jusqu'à présent.

A. — *Impossibilité d'un premier cas particulier.*

Soit une solution particulière de la forme

$$K_{\text{exp}}(D, j, T) = K_m(D, j, T) \cdot H_m(T) \text{ et avec } S = S(T)$$

c'est-à-dire la réaction de l'ion hydroxyde sur une seule forme fondamentale moléculaire dont le pourcentage $H_m(T)$.100 et la solvation sont indépendants de D (ce qui entraîne d'ailleurs la solvation doit être nulle $S(T) = 1$ pour que $\log S(T) = 0$).

Demandons-nous si cette solution est possible,

$$\text{posons } A = \log H_m(T) + \log K_{\text{aids}}$$

$E = e_1 + e_2 j_0$ en opérant en l'absence d'effet de sel, et comme on a vu que le terme en $(1/D)^3$ était nul c'est-à-dire $f_2 = 0$ (Ch. V, B, I, b),

l'équation (6) devient en l'écrivant pour 70°

$$(9) \log K_{\text{exp}}(D, j) = A - B(1/D) + E(1/D)^2$$

Il faut bien comprendre que malgré son allure ce n'est pas un simple développement limité en $1/D$ jusqu'au second ordre; mais que c'est une équation théorique.

Nous supposons *donc* (hypothèse de ce sous-chapitre) que à 70° A, B et E sont des constantes indépendantes de D.

Nous allons donc calculer ces 3 constantes grâce à trois valeurs expérimentales de K à des D différents et nous regarderons ensuite en faisant varier D si l'application de la formule (9) (A, B et E étant ainsi déterminés) permettra ou non de retrouver les valeurs expérimentales de K que nous n'avons pas utilisées pour le calcul de ces trois constantes. Tous les calculs seront effectués avec précision pour ne pas introduire de nouvelles erreurs.

Ecrivons que la formule (9) est vérifiée à 4 %, à 50 % et à 80 % d'éthanol à 70° d'où un système linéaire de trois équations que nous résolvons par rapport aux trois inconnues A, B, E, il vient, en supprimant les indices pour simplifier l'écriture :

$$A = 5,2365 \log K \text{ à } 4 + 1,30698 \log K \text{ à } 80 - 5,5436 \log K \text{ à } 50$$

$$B = 355,58 \log K \text{ à } 4 + 135,35 \log K \text{ à } 80 - 490,94 \log K \text{ à } 50$$

$$E = 5742,3 \log K \text{ à } 4 + 3365,1 \log K \text{ à } 80 - 9107,5 \log K \text{ à } 50$$

D'après ces formules et les données expérimentales (T. II l. 1, 4 et 7) nous avons calculé les diverses constantes A, B et E pour tous les phtalates (T. II, l. 15, 16, 17).

De même que nous avons calculé les $\mu_a \cos \vartheta$ à partir de e_2 , nous calculons ici r et α à partir des valeurs expérimentales de B, E et e_2 en comparant les équations (2+3) et (9).

Nous avons porté (T. II, l. 18 et 19) les valeurs de r et $\alpha.N$ où N est le nombre d'Avogadro.

Leur ordre de grandeur est en gros satisfaisant, mais nous ne les donnons qu'à titre indicatif car nous allons voir que leurs valeurs sont très discutables contrairement à celles de $\mu_a \cos \vartheta$, la solution que nous examinons dans ce chapitre s'avérant être insuffisante pour rendre compte des résultats expérimentaux.

En effet : en appliquant l'équation (9) nous constatons sur le phtalate de cyclohexyle que les valeurs de $\log K$ ainsi calculées (T. VII, l. 6) diffèrent d'une façon inacceptable des valeurs expérimentales (l. 5).

Ces écarts sont mis en évidence grâce à deux graphiques :

— Fig. 3 où la courbe (2) représente en ordonnée les $\log K$ ainsi calculés en fonction de $(1/D)$ en abscisse, alors que la courbe (1) représente les valeurs expérimentales correspondantes.

— Fig. 4 où la courbe (2) représente en ordonnée $\log K_{exp} - E (1/D)^2$ (T. VII, l. 7) en fonction de $(1/D)$ en abscisse et où l'on aurait dû trouver une droite d'ordonnée à l'origine A et de pente — B.

Par suite la solution simplifiée envisagée dans ce chapitre est impossible.

B. — Impossibilité d'un second cas particulier.

Nous ne pouvons non plus avoir affaire à un mélange de deux formes (e et a) moléculaires, malgré une identité de leurs $\mu_a \cos \vartheta$ si elles se trouvent à des pourcentages Hme.100 et Hma.100 tous deux *constants en fonction de D* et si leurs solvations sont indépendantes toutes deux de D.

En effet : si l'on admet un *équilibre* de deux formes inversées pour le phtalate de cyclohexyle pour expliquer les écarts enregistrés dans le tableau VII, ils doivent lui être particuliers et doivent être bien plus faibles sinon nuls pour un dérivé méthylé en 4e par exemple qui devrait être préférentiellement sous une *seule* forme. Or il n'en est rien (T. II, l. 3 à comparer avec l. 2); ces écarts étant *voisins pour tous les phtalates*.

La raison qui provoque ces écarts est donc la même et ne peut donc être due qu'à une variation en fonction de D de H et (ou) de S qui eux, peuvent suivre les mêmes lois en fonction de D, qu'on ait une ou deux formes fondamentales moléculaires utiles.

CHAPITRE VII. — *Etat final de nos recherches d'une solution possible à l'équation (5)*

L'impossibilité des deux solutions particulières du chapitre précédent entraîne qu'il est désormais certain qu'il n'y a pas que les termes précédents de l'énergie électrostatique qui varient en fonction de D et nous laisse finalement le choix entre les deux solutions générales suivantes à moins qu'il existe d'autres termes électrostatiques dans Km que nous n'avons pas encore considérés auquel cas on devrait étudier à nouveau la possibilité des deux solutions du chapitre précédent.

$K_{exp}(D, j, T) = K_m(D, j, T) \cdot H_m(T)$ avec l'une des deux fonctions $H_m(T)$ ou $S_m(T)$ dépendant certainement de D

ou $K_{exp}(D, j, T) = K_{me}(D, j, T) \cdot H_{me}(T) + K_{ma}(D, j, T) \cdot H_{ma}(T)$

avec l'une au moins des quatre valeurs de H ou S dépendant certainement de D, mais avec la condition supplémentaire

$$\mu_{ax} \cdot \cos \vartheta_{ax} = \mu_{eq} \cdot \cos \vartheta_{eq}$$

qui répondent à la parfaite vérification de l'équation (7) du chapitre V relatif à l'effet de sel, et conduisent aux cinq conclusions exposées dans ce chapitre V permettant notamment le calcul de $\mu_a \cdot \cos \vartheta$.

Nous avons utilisé la théorie des collisions appliquée à la cinétique pour étudier l'influence de l'énergie électrostatique sur la vitesse de réaction. Pour aller plus loin il faudrait désormais faire une étude analogue pour *chiffrer l'influence de la constante diélectrique sur le pourcentage $H(D, T) \cdot 100$ d'une forme moléculaire fondamentale active et subissant un équilibre d'ionisation.*

Mais pour avoir des résultats expérimentaux relatifs à S (T, D), il faut attendre maintenant l'étude dans des milieux autres que le milieu hydroéthanolique qui seul pourra désormais faire progresser la recherche des solutions possibles à l'équation (5) grâce à l'étude comparative de tous les coefficients empiriques que nous allons être obligés de calculer dans ce chapitre VII et dont la précision est sujette à caution.

Cherchons en effet maintenant une expression empirique mais simple de $\log K_{\text{exp}}$, en attendant la connaissance de son expression théorique.

Nous constatons que pour faire passer d'une conique

$X - Y (1/D) + Z (1/D)^2$ à la courbe

$\log K_{\text{exp}} = f (1/D)$ l'allure de cette dernière impose qu'il faut soustraire à la première de ces deux expressions un terme en $(1/D)$ élevé à une puissance supérieure à 2.

En attendant qu'une théorie vienne préciser ce terme, nous l'avons arbitrairement posé comme étant en $(1/D)^3$ (« solution la plus simple » puisque l'on avait déjà des termes en $(1/D)$ et $(1/D)^2$).

Désormais, la fonction que nous manierons ne représentera donc plus qu'un simple développement limité au troisième ordre.

(10) $\log K_{\text{exp}} (D, j, T) = X - Y (1/D) + Z (1/D)^2 - U (1/D)^3$
où les quatre constantes sont positives. Nous n'aurons plus le droit (jusqu'à preuve du contraire) d'en déduire α et r puisque rien ne nous donne encore les formules générales de $S (T, D)$ et de $H (T, D)$: tout ce que nous savons c'est qu'une seule *au moins* de ces deux fonctions dépend non seulement de T mais aussi de D , et que par suite les termes X , Y , Z et U sont des combinaisons des coefficients théoriques électrostatiques de la formule $(2+3)$ et de ceux de S et de H .

Calculons les quatre coefficients de l'équation (10) en écrivant que cette formule est vérifiée à 4,20, 50 et 80 % d'éthanol à 70°.

Il en résulte un système linéaire de quatre équations que nous résolvons par rapport aux quatre inconnues X , Y , Z et U . Il vient en supprimant les indices pour simplifier l'écriture, et en faisant tous les calculs avec précision pour ne pas introduire de nouvelles erreurs :

$$X = -1,193\,495 \log K_{80} + 16,504\,4 \log K_{50} \\ - 63,436\,6 \log K_{20} + 48,125\,5 \log K_4$$

$$Y = -189,638 \log K_{80} + 2\,374,64 \log K_{50} \\ - 8\,114,83 \log K_{20} + 5\,929,82 \log K_4$$

$$Z = -9\,912,23 \log K_{80} + 107\,961,0 \log K_{50} \\ - 131\,513,9 \log K_{20} + 233\,465,0 \log K_4$$

$$U = -170\,033,8 \log K_{80} + 1\,499\,186 \log K_{50} \\ - 4\,245\,333 \log K_{20} + 2\,916\,181 \log K_4$$

D'après ces formules et les données expérimentales du tableau II (l. 1, 2, 4, 7) nous avons calculé les diverses constantes X, Y, Z et U pour tous les phtalates (T. II, l. 20, 21, 22, 23).

En appliquant maintenant l'équation (10) nous constatons sur le phtalate de cyclohexyle que les valeurs de $\log K$ ainsi calculées (T. VII, l. 8) concordent cette fois-ci d'une façon très acceptable avec les valeurs expérimentales pour le phtalate de cyclohexyle (T. VII, l. 5) quand on pense à toutes les imprécisions des quatre valeurs des K expérimentaux qui ont servi à calculer les quatre coefficients numériques de cette équation.

Cette coïncidence est mise en évidence grâce à deux graphiques :

— Fig 3 : où la courbe (3) représente en ordonnée les $\log K$ ainsi calculés en fonction de $1/D$ en abscisse alors que la courbe (1) représente les valeurs expérimentales correspondantes.

— Fig. 5 : où la courbe (2) représente en ordonnée :

$\log K_{\text{exp}} - Z (1/D)^2 - U (1/D)^3$ (T. VII, l. 9) en fonction de $1/D$ en abscisse et est pratiquement confondue avec la droite (courbe 1) d'ordonnée à l'origine X et de pente — Y.

La parfaite coïncidence des résultats expérimentaux semble bien prouver que le terme à soustraire est bien en $(1/D)^3$ comme nous l'avons supposé.

Une autre preuve en est l'étude de la dérivée seconde $2 Z - 6 U (1/D)$ de l'équation (10) qui s'annule pour $(1/D) = 0,03185$ c'est-à-dire aux environs de 70 % en éthanol, et la courbe expérimentale n° 1 du graphique (Fig. 3) confirme qu'il y a bien un point d'inflexion à cet endroit de la courbe (que l'on retrouve évidemment aussi pour la courbe (3).

Si l'on étudie de même la dérivée

$$- Y + 2 Z (1/D) - 3 U (1/D)^2$$

on voit qu'elle s'annule pour deux valeurs de $(1/D)$ distinctes : 0,02475 et 0,0390 : l'une correspondant au minimum à 52 % d'éthanol et l'autre à un maximum pour 82 % d'éthanol.

Il nous est permis de douter de la place exacte de ce maximum et de penser que les imprécisions expérimentales sur les quatre K qui ont servi à calculer les coefficients de l'équation (10) en sont la cause.

Nous pensons cependant qu'en se plaçant à des températures plus élevées (donc en opérant jusqu'à des $(1/D)$ plus forts) on doit parvenir à observer ce maximum dans l'intervalle des mesures de 4 à 80 % d'éthanol, et cela même si notre formule (10) est insuffisante.

En effet, si l'on néglige les *différences* entre les variations de X, Y, Z et U (ou des coefficients d'un autre développement limité de $\log K$ plus compliqué) relatifs au cyclohexyle, en fonction de T, les extréma *devraient alors avoir toujours lieu pour les mêmes valeurs de 1/D fixes, ce qui imposerait leur variation en fonction du pourcentage en éthanol lorsque la température varie.*

Une vérification expérimentale de ce fait important est le décalage du minimum des K expérimentaux vers des valeurs plus riches en éthanol lorsque l'on passe de 70° à 50°.

Le minimum a lieu pour $1/D = 0,02475$ soit 52 % d'éthanol à 70°. Si les divers coefficients d'un développement de $\log K$ en fonction de $1/D$ varient tous de la même façon en fonction de T, à 50° ce minimum aurait encore lieu pour la même valeur de D, correspondant cette fois-ci à environ 60 % d'éthanol, et c'est ce que vérifie l'expérience qui laisse toutefois la place à certaines petites différences dans la variation de ces coefficients en fonction de T.

Des études analogues devraient être entreprises en changeant la nature du solvant, par exemple en opérant dans des milieux hydroalcooliques d'alcools différents de façon à étudier le faisceau des cubiques défini par l'équation (10) et l'incidence des solvants sur chacun des coefficients de cette équation.

La solution « la plus simple » serait celle où Y et Z ont les valeurs des coefficients de $(1/D)$ et $(1/D)^2$ de l'équation (2+3) du chapitre I et où le solvant n'influe que sur le terme en U (et forcément aussi sur le terme en X qui devra être égal à

$X = X_0 + U (1/D_{\text{eau pure}})^3$ de façon que pour l'eau pure on retrouve le même $\log K$ quel que soit l'alcool choisi ensuite pour réaliser le mélange hydroalcoolique.

Le faisceau de cubiques obéira alors à l'équation :
 $\log K_{\text{exp}} = X_0 + U (1/D_{\text{eau}})^3 - Y (1/D) + Z (1/D)^2 - U (1/D^3)$
 où U est le paramètre propre à chaque milieu hydroalcoolique.

Plus U sera grand et plus la courbe représentative redescendra rapidement. Nous donnons l'allure générale de ces cubiques (Fig. 6) à 70° où nous avons représenté en trait fort la courbe (3) du graphique (Fig. 3) relative au mélange hydroéthanolique et en pointillé sa partie virtuelle. Les autres courbes doivent évidemment aussi admettre une partie virtuelle à droite, selon la valeur du D de l'alcool pur considéré. Nous avons aussi figuré la parabole limite (courbe 1) de ce faisceau et que nous ne serons pas étonné devoir appartenir au milieu eau-dioxanne en tant qu'une analogie peut être établie entre nos expériences et celles de Stevens,

Mc Cabe et Warner (15) qui traitent d'une réaction bien différente de la nôtre.

Toujours par analogie nous placerions la courbe relative à des mélanges hydrométhanoliques quelque part en dessous de la courbe (3), la courbe pour des mélanges hydrotertiobutanoliques comprise entre la courbe (3) et celle relative à des mélanges d'eau et d'alcool isopropylique placée un peu en dessus de la courbe (3).

Ces analogies sont basées sur l'existence commune d'un facteur entraînant une baisse de la constante expérimentale dans le cas des phtalates comme dans celui de S., M. C. et W., avec la nature du solvant et en fonction de $1/D$. Quoique avec certaines possibilités supplémentaires de complication dans le second cas par rapport à notre « solution la plus simple » pour les phtalates.

Une étude expérimentale et théorique s'impose donc maintenant. Remarquons en effet que nous n'avons pas épuisé toutes les possibilités d'interaction du type électrostatique dans nos solutions qui, en complétant celles déjà citées à propos des équations du chapitre I pourraient permettre de trouver l'expression finale théorique de $\log K_{\text{exp}} = f(D, j, T)$ en accord total avec l'expérience, non plus seulement sur certaines variations de K_{exp} , mais sur ses valeurs globales K_{exp} elles-mêmes, et cela peut-être même sans faire intervenir la solvation. Nous pourrions alors calculer r , α , K_{aids} et de nouvelles caractéristiques des diverses molécules de phtalate, étudier leurs variations (ainsi que celles de $\mu_a \cos \theta$) en fonction de la structure du noyau cyclohexanique et de la place de ses substitutions, et appliquer aux K_{aids} les comparaisons faites jusqu'à présent sur les K_{exp} sans autre précaution.

La présence empirique du terme en $(1/D)^3$ suggère une explication électrostatique faisant intervenir une forte force ionique due à un J local important, qui a atteint une valeur fixe parce que maximum, quel que soit le j global de la solution. Les molécules étant très rares seraient en effet entourées d'une quantité toujours suffisamment élevée d'ions très proches pour que ceux-ci occupent toutes les positions voisines libres autour de cette molécule. Ce J local influencerait au même titre que le j global (seul variable) les interactions entre le dipole et les ions hydroxyde. Par suite dans l'équation (2+3) du Ch. I il faudrait ajouter au terme en j cette importante et constante valeur J , aussi bien dans le terme en $(1/D)^2$ que dans celui en $(1/D)^3$. Nous expliquerions en somme la présence du terme empirique en $(1/D)^3$ grâce à une forte polarisabilité induite de la molécule par un essaim d'ions l'accompagnant.

Il faudrait enfin tenir compte d'une possibilité de variation du pourcentage $H(D).100$ de la (ou des) forme fondamentale en fonction par exemple de cette plus ou moins grande polarisation induite par $(J+j)$ laquelle dépend de D en $(1/D)^3$.

De nouvelles expériences s'imposent donc en changeant la nature du solvant. Elles devront en somme trancher entre notre solution « la plus simple » entraînant un faisceau de cubiques en fonction du seul paramètre provisoirement empirique U relatif au solvant, et des explications purement électrostatiques dont nous venons de dire un mot et qui imposent en somme la coïncidence des courbes des $\log K$ en fonction de $(1/D)$ quelque soit le solvant choisi.

Des solutions mixtes ou toutes autres restent évidemment possibles, et il faudra aussi reconsidérer au cours des futures études les solutions simples que nous avons provisoirement écartées au Chapitre VI.

TABLEAU N° II

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% en volume	cycl+CINa	cyclohex.	3355 M	M2e o11a	M2e o11e	M3e o11a	M3e o11e	M4e o11a	M4e o11e	4e1e+CINa
1 4 % 70°	14,38	12,9	9,85	2,56	3,97	5,217	14,486	5,765	15,397	17,13
2 20 % 70°		7,6	5,114	1,409	2,35	3,13	8,354	3,685	8,90	
3 Kcalc 20 %		8,632	6,018	1,822	2,727	3,718	9,342	3,983	9,887	
4 50 % 70°	5,21	3,95	2,317	0,9813	1,347	1,985	4,01	2,01	4,215	6,02
5 50 % + CINa		5,21	3,38	1,21	1,757	2,685	5,52	2,924	6,02	
6 72 % 70°	9,53	6,13								
7 80 % 70°	14,6	8,67	6,28	2,662	3,41	4,93	10,06	5,465	10,76	17,45
8 K4/K80; 70°	0,985	1,488	1,568	0,962	1,164	1,058	1,440	1,055	1,431	0,982
9 K CINa/K50		1,319	1,459	1,233	1,304	1,353	1,377	1,455	1,428	
10 50 % 50°		0,901	0,513	0,1776	0,262	0,411	0,895	0,425	0,989	
11 K 70°/K 50° à 50 %		4,384	4,517	5,525	5,141	4,830	4,480	4,729	4,262	
12-u. cos ϑ (en Debye)		21,287	29,033	16,109	20,431	23,224	24,573	28,819	27,406	
13 E d'act (kcal/mole) .		16,255	16,588	19,142	18,091	17,345	16,492	17,087	15,931	
14 Cte d'action, 107		2,55	7,63	42,8	12,9	6,37	3,67	8,37	1,69	
15 A (ues CGS)		3,73427	4,22204	2,73895	3,11468	3,01165	4,04618	3,26712	4,10289	
16 B (ues CGS)/100 ..		2,28970	2,82093	2,06740	2,21512	2,02695	2,52411	2,21505	2,55143	
17 E (ues CGS)/1000 .		4,10034	5,06625	3,84979	4,05295	3,73930	4,54733	4,08941	4,60036	
18 r (en A)		1,8008	2,128	1,852	2,015	2,246	2,070	2,395	2,175	
19 α (ues CGS).N		237,55	570,85	251,17	368,38	520,46	459,48	729,89	563,78	
20 X (ues CGS)		7,17992	8,62782	9,30650	7,14806	7,67380	7,06997	5,37112	6,94947	
21 Y (ues CGS)/100 ..		6,76801	8,54707	11,5125	7,45724	8,08631	6,45413	4,94959	6,25112	
22 Z (ues CGS)/10000 .		2,23948	2,84583	4,08440	2,54678	2,84928	2,06018	1,52599	1,97138	
23 U (ues CGS)/10000 .		23,42690	29,95464	47,37358	27,42285	31,69840	20,55826	14,30420	19,35329	

II^e PARTIE

Mise en évidence de certains phénomènes par la mesure
des conductivités des solutions de phtalate acide
grâce à un philoscope

INTRODUCTION

Le but de cette étude était, grâce aux mesures des conductivités des solutions de soude et de phtalate de sodium et d'alcoyle, mesures effectuées à l'aide d'un philoscope, d'apporter certains renseignements expérimentaux sur le pourcentage H.100 de la (ou des) forme fondamentale moléculaire *utile* et qui, comme on l'a vu, est un des nombreux facteurs dont le produit constitue Kexp.

En principe H doit être faible, car un phtalate est un sel d'acide faible et de base forte et doit donc être presque totalement ionisé.

Cependant une concentration extrêmement faible en forme moléculaire passerait inaperçue dans nos mesures et suffirait pourtant à assurer le mécanisme de la saponification, puisqu'il est courant de considérer (Théorie dite du « complexe activé ») pour des cinétiques en solution, que les particules engageant la vitesse de réaction à un instant donné sont à une concentration parfois 10^8 plus faibles que les concentrations totales.

Par ailleurs à une concentration C d'un sel quelconque on ne peut mettre en évidence que le pourcentage *global* (que nous appellerons h.100) de sa forme moléculaire grâce à la comparaison de la conductivité $\kappa = 1/R$ de sa solution à cette concentration et de sa conductivité extrapolée à concentration nulle, et pour laquelle il est d'usage de faire l'hypothèse que l'ionisation est totale. Comme rien ne prouve que toutes les formes moléculaires sont activables, nous ne pouvons rien tirer de certain sur H sauf *des analogies d'ordre de grandeur* avec h. Nous observerons cependant un résultat surprenant : h sera *notable*. Or comme aussi bien le phtalate acide d'hydrolyse que le phtalate de Na et d'alcoyle devraient se trouver à des concentrations négligeables, il est *probable* que *seul* l'un d'eux est sujet à cette anomalie et serait alors la forme fondamentale active ($H = h$).

Cette anomalie nous pousse à envisager la possibilité d'une ché-

lation tendant à protéger de l'ionisation l'H ou le Na de la fonction acide non estérifiée (ici encore une telle hypothèse est plus vraisemblable avec le phtalate acide d'hydrolyse qu'avec le phtalate de sodium et d'alcoyle).

Mais alors nous n'avons plus du tout le droit de faire a priori l'hypothèse d'usage suivant laquelle l'ionisation devient totale pour une concentration infiniment faible puisqu'on ne connaît pas l'action de la dilution sur l'équilibre de chélation. Nous n'aurons par suite pas le droit de calculer les valeurs absolues du h d'un phtalate par la méthode habituellement employée pour les autres sels.

Les diverses concentrations entrant en jeu dans les équilibres d'ionisation du phtalate, de Na et d'alcoyle en présence ou non de soude, obéissent aux sept équations classiques : produit ionique de l'eau, équations traduisant les équilibres d'ionisation de l'acide de la base et du sel ; la conservation de la quantité de base introduite, d'acide introduit, et la neutralité électrique de la solution.

Mais la présence d'un équilibre possible de chélation (huitième équation) venant compliquer la recherche des constantes d'ionisation et de la conductibilité équivalente $\wedge$ de l'ion phtalate, rendra très difficile et incertaine la résolution de ce système d'équations.

Finalement nous n'avons pas déterminé h , mais nous avons pu montrer sa valeur fort appréciable en mettant en évidence ses fortes variations qui sont d'ailleurs bien différentes d'un phtalate à l'autre.

CHAPITRE I. — *Variations de h en fonction de la dilution. Pour une solution de phtalate de Na et d'alcoyle en milieu neutre ou en présence de soude.*

Nous avons voulu employer la méthode classique qui consiste à tracer, en fonction de la racine carrée de la concentration C (T. VIII, c. 1) la conductibilité équivalente du phtalate de Na et de cyclohexyle (T. VIII, c. 7) $\wedge = \kappa \cdot v$ où v est le volume molaire en cm^3 , et κ la conductivité donnée par $1/R - 0,000\ 002\ 93$ pour tenir compte de la conductivité de l'eau distillée employée, où R (c. 6) est la résistance réelle, compte tenu de la constante 1,442 de notre philosophe : $R = r$ expérimental. 1,442. Une droite correspond alors à un électrolyte fort, et une courbe à un électrolyte faible.

Le phtalate n'est visiblement pas un électrolyte faible, comme le montrent les c. 1 et 7 qui imposeraient une allure presque

linéaire à cette variation ; toutefois il peut être un électrolyte moyen, mais pour le démontrer nous ne pouvons pas utiliser la précédente méthode, car la moindre erreur sur la conductivité de l'eau pourrait créer une imprécision notable sur les $\wedge$ des faibles valeurs de la concentration molaire C ; nous allons par suite l'éliminer par soustraction entre l'acétate de sodium et le phtalate.

Pour l'acétate qui est un électrolyte fort, totalement ionisé, on a : la droite $\wedge a = (\wedge \text{limite } a) - (Aa) (C)^{0,5}$ de pente Aa .

S'il en était de même pour le phtalate, on aurait

$$\begin{aligned} \wedge p &= (\wedge \text{limite } p) - (Ap) (C)^{0,5} \text{ d'où (T. VIII)} \\ (c.3) - (c.7) &= \wedge a - \wedge p = (\wedge \text{lim. } a - \wedge \text{lim. } p) - (Aa - Ap) (C)^{0,5} \\ \text{donc } \wedge a - \wedge p &= v(x \text{ solution } a - x \text{ eau}) - v(x \text{ solution } p - x \text{ eau}) \end{aligned}$$

qui est bien indépendant de la conductivité de l'eau, serait une droite en fonction de $(C)^{0,5}$.

Mais la courbe correspondante (1) de la Fig. 7 où l'on porte donc $\wedge a - \wedge p$ en fonction de $(C)^{0,5}$ montre que le phtalate de sodium et de cyclohexyle n'est pas un électrolyte fort car il ne s'agit pas d'une droite.

Remarques. — 1) La conservation de l'ordre 2 des cinétiques en fonction de l'avancement de la réaction montre la constance du pourcentage H.100 de la forme moléculaire activable. La courbe (1) ne s'y oppose pas puisqu'elle montre la constance du coefficient d'ionisation α c'est-à-dire celle de h.100 de la forme moléculaire totale dans le même intervalle de concentration. En effet : si pour l'acétate on a la droite :

$$\wedge a = \wedge \text{lim. } a - (Aa) (C)^{0,5}$$

par contre pour le phtalate qui ne donne pas une droite on aura :

$$\wedge p = l - (Ap) (C)^{0,5}$$

en assimilant à sa tangente (d'ordonnée à l'origine : 1) la portion de courbe comprise entre deux concentrations assez voisines (voir (Fig. 8)).

$$\wedge a - \wedge p = (\wedge \text{lim. } a - l) - [Aa - Ap (\alpha)^{0,5}] (C)^{0,5}$$

et puisqu'on a une portion de droite pour $\wedge a - \wedge p$ dans l'intervalle des concentrations habituelles des cinétiques, la constance de la pente $Aa - Ap (\alpha)^{0,5}$ entraîne celle de α .

2) Le même raisonnement fait pour le mélange équimoléculaire acétate de sodium + soude et le mélange équimoléculaire phthalate de cyclohexyle + soude, donne les mêmes résultats : courbe (2) de la Fig. 7 et T. VIII, (c. 11) — (c. 13) mais avec une grosse imprécision expérimentale.

3) Des expériences analogues réalisées avec le phthalate de méthyle à la place du phthalate de cyclohexyle ont conduit aux mêmes résultats : courbes (3) et (4) de la Fig. 7 et T. VIII (c. 3) — (c. 9) et (c. 11) — (c. 17).

CHAPITRE II. — *Mise en évidence de variations notables de h grâce à l'existence de rétrogradations ioniques lorsque l'on mélange du phthalate de sodium et d'alcoyle avec de la soude.*

Nous venons de constater que le phthalate de sodium et d'alcoyle est déjà partiellement à l'état moléculaire ; montrons maintenant que son mélange équimoléculaire l'est encore davantage en nous plaçant dans un domaine dont les concentrations limites (en ion g/l) représentent les conditions extrêmes du début et de la fin de nos cinétiques.

$$0,002 < C < 0,04$$

Les courbes de la Fig. 9, courbe (1) sel de sodium du phthalate acide de cyclohexyle (c. 6), courbe (2) acétate de sodium (c. 2), courbe (3) soude (c. 4) montrent que, dans ce domaine, κ est linéairement proportionnel à $6 = 1/\nu$.

Ce résultat peut aussi être obtenu grâce au T. VIII où les valeurs du produit $\kappa \cdot \nu = (\text{conductibilité équivalente } \wedge)$ doivent être à peu près constants (c. 3, 5, 7) *dans ce domaine*.

κ est donc une grandeur additive linéairement proportionnelle à la concentration des divers ions présents dans les trois solutions examinées. Le mélange de ces solutions prises deux à deux et en quantité équimoléculaire, s'il n'altère pas la valeur de l'ionisation de chacune d'elles, doit donc faire que le κ obtenu soit égal à la somme des κ composants pris aux concentrations moitié plus faibles : Fig. 9 : courbes 4, 5, 6.

Si la courbe 6' montre que l'additivité est assez bonne pour le mélange réel acétate de sodium + soude, car on ne constate qu'une baisse correspondant à 14,8 % de la valeur de κ de l'acétate seul, par contre la courbe 5' montre qu'elle est moins bien vérifiée pour le phthalate de sodium et de cyclohexyle mélangé à la soude (baisse

correspondant à 33 % de la valeur du α du phtalate). Les ions sodium apportés par la soude n'expliquent pas cette anomalie car la courbe 4' est bien voisine de sa courbe théorique (4) lors de l'addition de phtalate de sodium et de cyclohexyle à l'acétate de sodium (baisse correspondant à 11,7 % de la valeur du α du phtalate).

Ces résultats peuvent aussi être obtenus grâce au T. VIII (c. 18, 19 et 20) où l'on compare par différence les valeurs des $\wedge a + b$ obtenues pour les mélanges de deux corps a et b à leurs valeurs théoriques ($\wedge a + \wedge b$)

rétrogradation pour les corps a et b = $(\wedge a + \wedge b) - (\wedge a + b)$

Cette rétrogradation paraît surtout être due à la présence simultanée d'ions hydroxyde et du phtalate. Quant aux pourcentages que nous avons cités ils n'ont qu'une valeur comparative. Ces expériences semblent prouver l'existence d'une importante rétrogradation ionique dans les solutions utilisées dans nos cinétiques, ce qui entraînerait une valeur notable de h. Nous ne formulons cependant qu'au conditionnel cette hypothèse classique de la disparition d'ions pour former des molécules, en effet cela entraînerait une inhabituelle concentration de ces derniers. La véritable cause se trouve peut-être ailleurs, elle peut être due entre autres (hypothèse dont nous avons parlé à la fin du dernier chapitre de la première partie) à la présence d'un essaim d'ions entourant chaque molécule, ce qui, en diminuant la mobilité de ces ions, diminue notablement la conductivité de la solution.

La rétrogradation s'expliquerait alors soit par une légère augmentation en concentration de molécules, ce qui mobiliserait une grosse quantité d'ions destinés à les entourer, soit par la tendance possible des molécules à s'entourer d'un essaim d'ions plus important lorsqu'ils proviennent de deux composés différents plutôt que d'un seul.

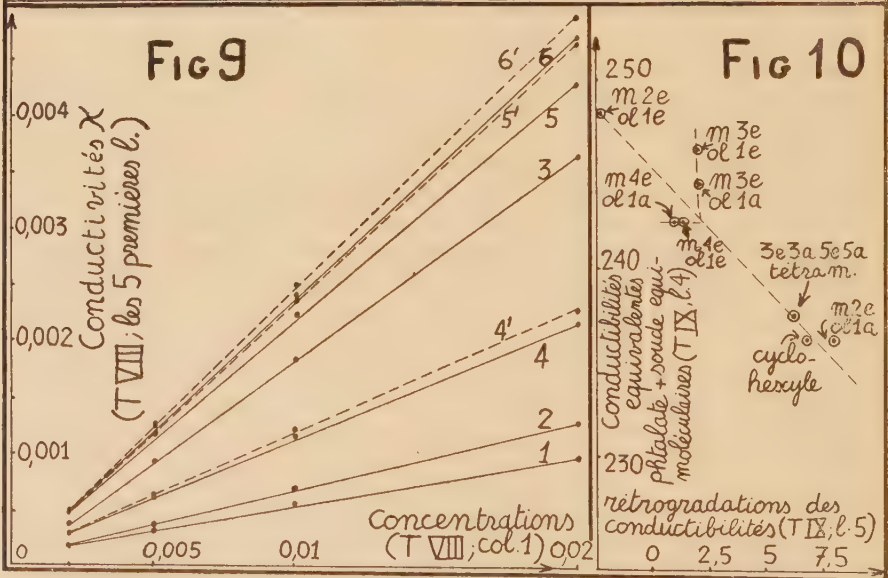
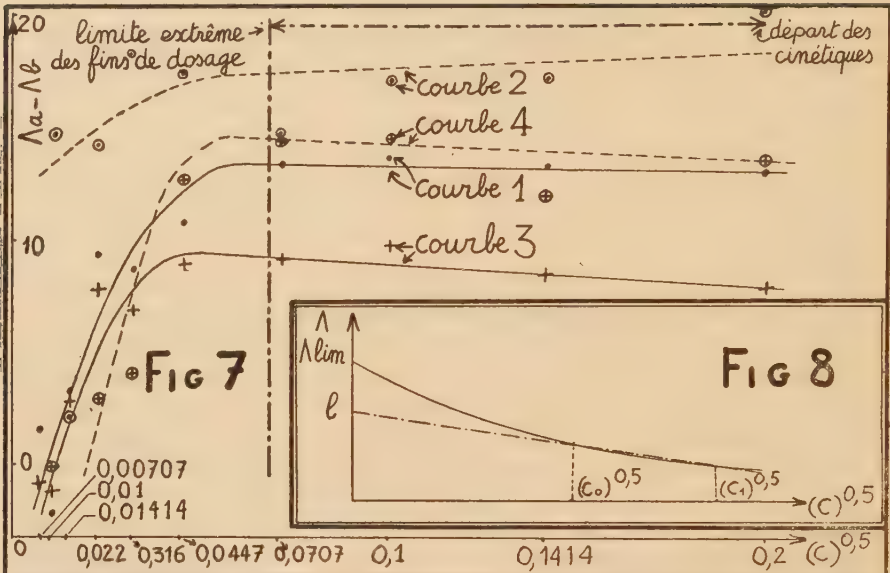


TABLEAU N° VIII

1	acétate Na		soude		pht. de cycloh.		pht. de méthyle	
	2	3	4	5	6	7	8	9
C	R	A	R	A	R	A	R	A
0,04	416,5	60	140,5	178	530	47,1	478,5	52,2
0,02	794	62,75	277	180,5	1.002	49,75	915	54,45
0,01	1.513	65,86	559,5	178,4	1.895	52,48	1.766	56,36
0,005	2.985	66,48	1.140	175	3.710	53,32	3.453	57,4
0,002	7.210	67,80	3.015	164,5	8.500	57,4	8.245	59,25
0,001	14.130	67,9	6.825	143,6	16.000	59,6	15.570	61,32
0,0005	27.030	68,14	17.740	106,8	30.800	59,2	30.000	60,8
0,0002	59.800	68,8	54.200	77,6	62.100	65,9	61.900	66,2
0,0001	105.300	65,7	101.600	69,2	102.350	68,4	103.500	67,4
0,00005	160.000	66,4	168.700	60	161.500	65,2	158.500	67,7

1 bis	acetate + Na OH		pht. cycloh. + Na OH		acet + pht. cycloh.		pht. méthyle + Na OH		rétrogradation		
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
C	R	A	R	A	R	A	R	A	3+5-11	7+5-13	3+7-15
0,02	213,3	234	233,5	214	467	107	226,2	221	9,25	16,25	5,5
0,01	422,3	237	454,5	220	883	112,9	443,5	225,2	7,26	10,88	5,44
0,005	836	238,6	900	221,8	1.700	117	888,5	224,4	2,88	6,52	2,8
0,002	2.133	233	2.270	218,7	3.860	128	2.270	218,8	— 0,7	3,2	— 2,8
0,001	4.680	210,8	5.100	193,3	7.490	130,6	4.970	198,4	0,7	9,9	— 3,1
0,0005	10.930	177,2	12.120	159,24	14.420	133	11.160	173,44	— 2,22	6,8	— 5,66
0,0002	30.200	151	33.050	137	30.570	149,2	30.700	148,5	— 4,6	6,5	— 4,5
0,0001	59.500	132,7	62.500	131	54.780	153,3	55.600	151	2,2	6,6	— 19,2
0,00005	101.000	139,4	108.800	125	95.750	133	101.000	140	— 13	0,2	— 1,4

CHAPITRE III. — *Comparaison des rétrogradations entre les différents phtalates.*

Nous avons opéré comme précédemment avec les différents phtalates et groupé dans le T. IX les résultats relatifs à la diminution de la conductibilité concernant des mélanges successivement constitués par chacun des phtalates et une quantité équimoléculaire de soude ($C = 0,02$ pour chacun des deux corps) ; les lignes 1 et 2 correspondent à l'acétate de sodium et aux monoesters phtaliques à l'état de sels de sodium ; les l. 3 et 4 correspondent à leurs mélanges équimoléculaires avec la soude dont $R = 261$ et $\wedge = 191,55$.

Ces rétrogradations ($\text{rtg}) = (l. 5) = (l. 2) + 191,55 - (l. 4)$ sont importantes et variables d'un phtalate à l'autre, et les valeurs de h (donc probablement H) seraient donc bien différentes. Les mesures ont été faites à 18° , mais il est probable qu'à 50° et 70° ces valeurs seront également importantes et différentes d'un phtalate à l'autre. *Ce qui entraînerait une importante contribution de H dans les décalages des courbes $\log K_{\text{exp}} = f(1/D)$ des divers phtalates.*

TABLEAU N° IX

	aceta.Na	méthyle	cyclo-hexyle	3355 t m	m2eol 1a	m2e ol 1e	m3e ol 1a	m3e ol 1e	m4e ol 1a	m4e ol 1e
1 R	777	867,5	972,5	959	951	920	907,5	951	961	956
2 Λ	64,2	57,45	51,2	51,95	52,4	54,15	54,9	52,35	51,85	52,05
3 R	197,5	206,7	211,9	210,5	211,9	201,9	204,6	203,6	206,1	206,1
4 Λ exp	253,3	244,45	236	237,3	236	247,95	244,3	246	242,3	242,3
5 rgt.	2,45	4,55	6,7	6,2	7,95	-2,25	2,15	2,1	1,1	1,3

TABLEAU N° X

	4 % éthanol			50 % éthanol			80 % éthanol		
	1	2	3	4	5	6	7	8	
	R	Λ	R	Λ	Λ. n 1	R	Λ	Λ. n2	
1 acétate de Na	814	61,45	1759	28,425	61,45	2308	21,635	61,45	
2 pht. de Na et de cycloh.	1010	49,5	2163	23,115	49,99	2849	17,55	49,85	
3 soude	278,2	179,75	692	72,35	156,3	1370	36,5	103,7	
4 soude + acétate de Na	220,7	226,5	536	93,45	202	987,5	50,65	143,9	
5 soude + pht. Na et cycloh.	223,5	214	567,7	88,05	190,4	1052	47,55	135	
6 rtg acetate de Na		14,7			15,75			21,25	
7 rtg pht. de Na et de cycloh.		15,25			15,89			18,55	

CHAPITRE IV. — *Etude de la rétrogradation en fonction du pourcentage d'alcool éthylique.*

Ces expériences (T. X) ont été effectuées à 18° sur le phtalate de cyclohexyle ($C = 0,02$) dont l'effet de rétrogradation à la soude a été comparé à 4 ainsi qu'à 50 et 80 % d'éthanol avec celui de l'acétate de sodium mis en présence de soude.

Des R (c. 1, 3, 6) on passe à 50.000 ($1/R$) = $\wedge$ pour lesquels on constate une baisse générale si le % en éthanol croît (c. 2, 4, 7). Pour pouvoir faire des comparaisons utilisons un artifice de calcul : portons dans les c. 5 et 8 les valeurs de $\wedge$ multipliés par $n_1 = 61,45/28,425$ et par $n_2 = 61,45/21,635$ de façon à se ramener à 50 et 80 % d'éthanol à la même valeur $\wedge = 61,45$ qu'à 4 % d'éthanol pour l'acétate de sodium.

On constate alors (c. 2, 5 et 8) que le *phtalate de sodium et de cyclohexyle suit les mêmes règles que l'acétate de sodium* parce que son $\wedge$ ainsi corrigé est alors lui aussi constant ; pendant que les trois solutions contenant de la soude *présentent des anomalies, leur $\wedge$ accusant une forte baisse si le pourcentage en éthanol croît.*

Les rétrogradations

$$(\text{rtg}) = (\wedge_{\text{sel}} + \wedge_{\text{soude}}) - (\wedge_{\text{sel}} + \text{soude})$$

qui ont aussi été ramenées à des valeurs comparables (multipliées par 1, n_1 et n_2 d'où les l. 6 et 7) sont en gros constantes et voisines pour l'acétate et le phtalate.

Le minimum des Kexp en fonction de 1/D serait donc bien dû surtout aux actions électrostatiques du chapitre I de la première partie, et non à de simples variations de H en fonction de D : ce qui n'empêche pas que de telles variations sont possibles à condition qu'elles soient assez faibles.

III^e PARTIE

Formule de Correction pour améliorer la précision des cinétiques du second ordre au voisinage immédiat de l'équimolécularité: et son application aux cinétiques de saponification des phtalates

L'expérience montre que les K_{exp} des vitesses de saponification des phtalates ne sont pas reproductibles d'un expérimentateur à l'autre. Nous pensons avoir trouvé la cause de ce fait encore inexpliqué dans un phénomène particulier que nous allons étudier et qui découle de *très faibles écarts à l'EQUIMOLÉCULARITÉ RIGOUREUSE* de la soude et du phtalate. Ces écarts, *malgré leur faiblesse* entraînent de *notables différences* pour les constantes de vitesse si l'on calcule quand même ces dernières par la formule relative à l'équimolécularité rigoureuse. De plus, les écarts sont *expérimentalement inévitables* et de légères différences entre eux, d'un opérateur à l'autre, suffiraient à expliquer la non reproductibilité citée plus haut.

Appelons k calc la valeur ainsi calculée et $\Delta K = k_{calc} - K_{exp}$ l'erreur ainsi commise sur la constante de vitesse. Proposons-nous de déterminer ΔK . Nous ne donnerons ici qu'un résumé très succinct de nos calculs et des résultats expérimentaux qui les confirment. Nous les publierons dans un mémoire ultérieur.

Soit d en mole/litre la concentration initiale théorique commune de la soude et du phtalate, compte tenu de la contraction lors du mélange de l'eau avec l'éthanol pour constituer le milieu réactionnel. (d serait égal rigoureusement à 0,02 s'il n'y avait pas cette contraction). On a :

(11) $K_{exp} \text{ réel} = X / [t \cdot d \cdot (d - X)]$ si X en mole/litre est la quantité de soude (ou de phtalate) consommée au temps t .

Soit a (pour le phtalate) et b (pour la soude) les concentrations initiales *réelles* en mole/litre, compte tenu aussi de la contraction; a et b diffèrent *toujours* ne serait-ce qu'extrêmement peu de la valeur théorique d et cela malgré tous les efforts à rendre égales ces trois valeurs. D'aussi faibles différences ne peuvent pas changer le K_{exp} réel qui reste identique à lui-même, car de très faibles variations des concentrations a et b autour de d ne mettent en jeu que des effets de sel primaires tout à fait négligeables. On a alors rigoureusement :

(12) $K_{exp} \text{ réel} = 1 / [t (b - a)] \cdot \log [a (b - x) / b (a - x)]$ où

x en mole/litre est la quantité de soude (ou de phtalate) consommée au même temps t que précédemment mais x est un peu différent de X puisque des différences dans les concentrations des réactifs entraînent des différences dans les vitesses de réaction (seules les constantes de ces vitesses sont les mêmes).

Mais puisque l'on calcule quand même la constante de vitesse par la formule relative à l'équimolécularité rigoureuse, on obtient un k calculé donné par la formule (13) et différente du K_{exp} réel.

$$(13) \ k \text{ calculé} = x / [t. b. (b - x)].$$

Posons $a = d + i$ et $b = a + l = d + i + l$ avec l et i faibles devant a , b et d . Formons :

(14) $= (13) - (11) = k \text{ calc} - K_{\text{exp}} = \Delta K$ qui exprime l'erreur commise sur la constante de vitesse, et identifions (eq. 15) les seconds membres de (11) et de (12).

Éliminons ensuite X entre les équations (14) et (15), il vient alors en se bornant au terme du premier ordre et après simplifications :

$$(16) \ \Delta K = -1.200. K [(1/n) + (1/n_0)]$$

où n = nombre de cm^3 de SO_4H_2 N/20 versés dans une prise d'essai de 20 cm^3 refroidie au temps t ; et n_0 au temps initial ; (précisons que l'on opère sur $1/200^\circ$ de mole de phtalate dans 250 cm^3 de solution, la soude étant décarbonatée). L'équation (16) montre que :

1) ΔK ne dépend que de l et non de i , c'est-à-dire que si l'on reste dans le cas de l'équimolécularité ($a = b$), même s'ils sont un peu différents de d , le $k \text{ calc}$ restera égal au K_{exp} réel.

En particulier, l'effet de la contraction n'intervient donc pas.

2) Plus K est fort et plus ΔK sera important (l'expérience le vérifie).

3) S'il y a plus de soude que de phtalate (b supérieur à a), l sera positif, dont ΔK négatif et le $k \text{ calc}$ sera alors plus faible que le K réel et décroîtra encore au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Il sera plus fort et croîtra, s'il y a moins de soude que de phtalate.

4) Les variations de $k \text{ calc}$ au cours de la réaction sont en $(1/n)$, c'est-à-dire hyperboliques. Les courbes $k \text{ calc} = f(n)$ constituent donc un faisceau d'hyperboles déterminées chacune par le paramètre l qui représente l'écart à l'équimolécularité.

Lorsque $1/n$ est grand (en fin de réaction) on doit donc assister à une brutale variation du $k \text{ calc}$ en fonction de n .

APPLICATIONS DE LA FORMULE (16)

1) *Contrôle de l'équimolécularité d'une réaction du second ordre* : elle est rigoureuse lorsqu'en fin de réaction le k calc est le même qu'au début. Plus on se rapproche de la fin de la réaction et plus on sera certain du résultat. Par exemple : admettons qu'il faille une variation de 0,2 sur k calc pour conclure que ce dernier varie pour un K réel valant 8,9 (cas du méthyl 4^e ol le). Cette variation de 0,2 sur k calculé, enregistrée dans la journée (durée normale d'une telle cinétique) correspondra à un ΔK de 0,5.

Les valeurs de k calc seront alors cohérentes à 0,2 près mais comprises entre 8,3 et 8,5 ou bien entre 9,3 et 9,5 ce qui explique les différences entre des expérimentateurs différents.

Au bout de deux jours, une variation de 0,2 sur k calc correspondra à un $\Delta K = 0,1$ et au bout de trois jours à un $\Delta K = 0,06$.

Une équimolécularité rigoureuse est donc nécessaire, sous peine d'avoir des k calc bien différents des K réels, et pour être certains de cette équimolécularité, il faut surveiller le k calc de la réaction bien au delà des temps habituels.

2) *Correction du k calc pour se ramener au K réel.*

Mais pratiquement on n'a jamais cette équimolécularité rigoureuse. Voici la méthode pour passer du k calc au K réel :

On détermine d'abord (moyenne de trois mesures) l'écart l à l'équimolécularité grâce à l'équation (17).

$$(17) \quad -200 lK = \Delta k. n. no./ (no - 2n)$$

où ΔK est la variation de k calc observée expérimentalement entre le k calc habituel (six mesures vers le milieu de la réaction) et le k calc lorsqu'environ les 9/10^e de la réaction sont écoulés (donc pour n voisin de 0,8 alors que no est voisin de 8).

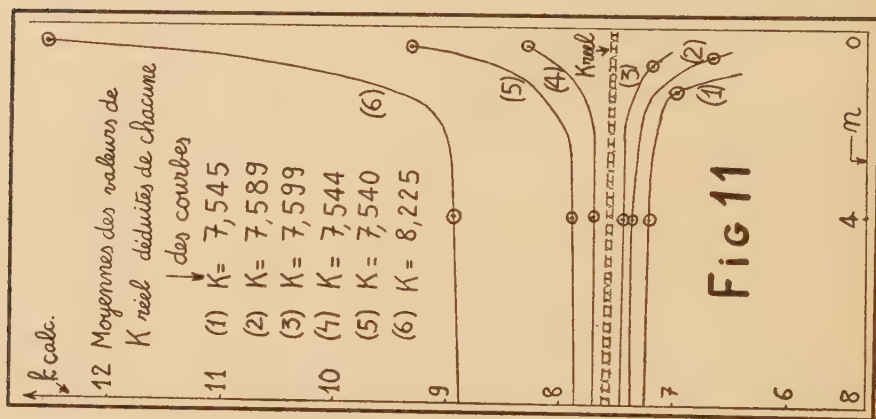
En portant cette valeur numérique de l dans l'éq. (16) on obtient l'erreur ΔK (d'où la valeur K réel = k calc — ΔK) correspondant à chacune des valeurs de k calculé, et cela aussi bien au début qu'à la fin de la réaction : d'où neuf valeurs de K réel dont on prendra la moyenne.

L'expérience vérifie toutes les conclusions théoriques énoncées dans cette troisième partie.

La figure 11 résume les résultats relatifs aux variations de k calc au cours de différentes cinétiques pour le phtalate de cyclohexyle pour des quantités de soude volontairement différentes de celles du phtalate (1/200^e de mole). Pour la clarté du schéma nous

n'avons figuré pour chaque courbe que la moyenne des six valeurs de k calc de la première journée au point moyen correspondant $n = 4$, et la moyenne des trois k calc finaux du 4^e jour au point correspondant à leur n moyen final.

La moyenne des neuf valeurs de K_{exp} vrai déduites comme nous venons de le dire des k calc sont inscrites à côté de chacune des courbes leur correspondant.



REMARQUES :

1) Au cours de nos cinétiques nous nous sommes souvent rajusté sur la valeur de 7,57 pour le phtalate de cyclohexyle. Comme nous l'avons dit au 3), si le k trouvé était trop fort, il fallait augmenter la quantité de soude, s'il était faible il fallait la diminuer.

2) Cette valeur de 7,57 pour laquelle k reste le même au début et à la fin, n'est pas en toute rigueur le K réel cherché puisqu'il faut aussi tenir compte des différences de l'effet de sel entre le début et la fin de la réaction ce qui entraînerait que ce K de 7,57 ne correspondrait pas à l'équimolécularité mais à une valeur voisine bien déterminée.

3) Etant rajustés sur le phtalate de cyclohexyle, nous avons constaté sur différents autres phtalates que nous nous trouvions tantôt au-dessus et tantôt au-dessous de la concentration pour laquelle k reste constant.

CONCLUSIONS

I

Pour sortir des impasses des interprétations des cinétiques de saponification des phtalates acides, certaines comme nous l'avons vu par la suite étant d'ailleurs dues au reste phtalique et non au groupement cyclohexanique ou à l'interaction de ces deux restes, nous avons posé les bases d'une pénétration du mécanisme de cette réaction en nous appuyant sur les considérations de la théorie cinétique des collisions.

Nous avons ainsi déterminé (Ch. I) quelles peuvent être les influences électrostatiques moléculaires ou ioniques sur cette constante de vitesse dont l'équation générale (éq. 5) page 10, qui nous montre pourquoi l'équation d'Arrhénius ne peut pas être appliquée au Kexp, a été établie dans le Ch. II et confrontée avec les résultats expérimentaux des Ch. III et IV.

Ceci nous a conduit (Ch. V) à écarter la réaction du type ion + ion et à affirmer qu'il s'agit d'une réaction du type ion + molécule.

La bonne vérification des prévisions théoriques, formules n° 6, page 16, puis n° 7, page 19 relatives à l'effet de sel primaire dont quatre aspects ont été successivement soumis à l'expérience (effets des variations successives de la force ionique, de la constante diélectrique du milieu, de la température, et des charges ioniques de divers sels introduits) a justifié à la fin de ce même Ch. V (B II 1), 2 et 3)) nos conclusions sur la satisfaisante validité des considérations théoriques du premier chapitre et de l'étude du log de Kexp en fonction de l'inverse de la constante diélectrique ; cela nous a donné des renseignements sur la forme *moléculaire* du phtalate apte à se saponifier par les ions hydroxyde et semblant devoir être le phtalate acide d'hydrolyse estérifié plutôt que son sel de sodium estérifié (à condition qu'en milieu basique la concentration en ions hydrogène soit une constante indépendante de la concentration en ions hydroxyde).

Son pourcentage (Ch. V B II 3) (qui est faible car le phtalate est un sel d'acide assez faible, et de base forte) est indépendant de la force ionique du milieu (lequel n'influe pas non plus sur les effets de solvation) et il doit être indépendant de la concentration des ions sodium, mais cependant être proportionnel à la concen-

tration totale en phtalate.

Son moment dipolaire (Ch. V B II 4) μ_a multiplié ou a fortiori non multiplié par le cosinus de l'angle d'attaque ϑ , est assez élevé, comme l'exige d'ailleurs sa forte tendance à l'ionisation.

Mais quelque chose empêche les ions hydroxyde de l'attaquer du côté de son pôle positif, comme le montre le signe négatif du produit de son moment par le cosinus de l'angle d'attaque lequel sera d'ailleurs déterminé pour les divers phtalates le jour où les mesures physiques donneront les moments dipolaires correspondants.

Nous pensons que ce moment dipolaire réside probablement dans la fonction acide non estérifiée du phtalate, qui justement possède à cet endroit une forte tendance à l'ionisation.

La comparaison de son produit par le cosinus de l'angle d'attaque met en évidence les différences assez importantes des influences des diverses substitutions étudiées du noyau cyclohexanique sur ce $\mu_a \cos \vartheta$. Ce fait s'explique soit par les variations de ϑ soit par celles de μ_a , soit par les deux, mais montre de toute façon la possibilité d'une action à « GRANDE DISTANCE » de ces substituants où qu'ils soient, non seulement sur la position 1 mais peut-être même aussi sur la deuxième fonction acide du reste phtalique.

Ce sont de telles actions « A GRANDE DISTANCE », qui, manifestées sur les divers facteurs dont le produit constitue K_{exp} , expliquent les différences (parfois d'ailleurs assez légères) de ce dernier en fonction de la nature du nombre et de la position 3 ou 4 de ces substituants.

D'autre part $\mu_a \cos \vartheta$ ne dépend que de l'emplacement 3 ou 4 des radicaux méthyle de substitution sur le noyau cyclohexanique, mais est indépendant des positions (ea) ou (ee) envisagées pour ces radicaux comme pour le reste phtalique ; ce qui rend fort possible par analogie la réaction simultanée des deux formes inversées d'un même phtalate déterminé puisque la condition de cette simultanéité, comme nous le démontrons finalement (Ch. V B II 5), est l'identité entre leurs deux produits $\mu_a \cos \vartheta$ respectifs. Mais rien n'impose encore cette réaction simultanée.

Nous avons ensuite démontré (Ch. VI) l'impossibilité provisoire de certaines solutions particulières de la solution générale que nous étudions, et (Ch. VII) l'état final de nos recherches sur cette solution possible à l'équation (5), page 10 : l'ion hydroxyde saponifie une forme moléculaire du phtalate (ou deux formes moléculaires si la condition de l'égalité de leur $\mu_a \cos \vartheta$ est remplie),

mais il est certain qu'une autre grandeur dépend aussi de la teneur en éthanol du milieu réactionnel : par exemple : l'effet de solvation ou le pourcentage de la (ou des, s'il y en a deux) forme moléculaire considérée, ou même un terme de polarisabilité induite par un fort effet de sel local et indépendant de l'effet de sel global et dont la présence se manifestera par un terme en $(1/D)^3$ grâce auquel on pourra reconsidérer la possibilité des solutions simples envisagées au Ch. VI.

Nous pensons que ce dernier terme peut être atteint en tranchant entre ces trois facteurs, possibles, grâce à une étude théorique analogue donc à celle que nous avons faite au Ch. I, reliant le pourcentage H.100 à des forces électrostatiques qui tendent à dissocier en ions les rares molécules qui restent, et comparant l'ordre de grandeur de son effet à celui d'une forte polarisabilité induite par un j local élevé ; quant à la solvation, seule l'expérience semble devoir actuellement mesurer son influence.

II

La réaction étant du type ion + molécule, ce n'est donc comme on l'a vu, qu'une faible fraction du phtalate introduit dans la solution qui réagit (les autres fractions la reconstituent au fur et à mesure). Nous avons essayé de mesurer directement l'importance du pourcentage des formes moléculaires par l'étude des conductivités des solutions. Cette étude, faite à l'aide d'un philosophe, ne peut donner que le pourcentage global de ces diverses formes moléculaires sans indiquer laquelle ou lesquelles prennent part au phénomène de la saponification par passage à l'état de transition. Ici encore l'étude doit être poursuivie dans différentes directions, mais d'ores et déjà le philosophe a montré que ce pourcentage global moléculaire est différent d'un phtalate à l'autre et semble notable, ce qui entraînerait une importante contribution de H dans les décalages des courbes $\log K_{\text{exp}} = f(1/D)$ des divers phtalates.

III

Nous avons enfin établi théoriquement et vérifié expérimentalement une méthode de correction pour améliorer la précision des cinétiques du second ordre au voisinage immédiat de l'équimolécularité, et qui sera apte à rendre de grands services pour mettre en évidence et étudier certaines influences dont la faiblesse échappe jusqu'à présent à nos mesures, par exemple des effets pouvant

déformer légèrement les phénomènes régis par les équations (6) page 16 et (7) page 19.

EN CONCLUSION : s'il paraît avantageux d'étudier la saponification d'esters solides d'un monoacide et des divers cyclohexanols pour lesquels le problème serait bien simplifié car tout phénomène d'ionisation serait en principe éliminé, il n'est désormais plus possible de déduire des résultats valables sur la structure du noyau cyclohexanique par simple comparaison respective des constantes expérimentales des cinétiques de saponification pour différents phtalates acides et cela même en ne considérant que leur ordre de grandeur pris dans des conditions expérimentales identiques.

Ces constantes sont certes déterminées par la structure du noyau cyclohexanique, mais nous avons mis en évidence qu'elles concrétisent les effets d'une foule de facteurs très nombreux et très différents, aussi bien par leur nature (pourcentage de forme moléculaire active, effets électrostatiques ou de solvation, etc...), que par l'effet (positif ou négatif, faible ou important) par lequel telle ou telle substitution sur le noyau cyclohexanique se manifeste par l'intermédiaire de chacun d'eux sur le K_{exp} global.

On comprend donc maintenant la cause de l'insuffisance de l'étude du phénomène global à résoudre certains problèmes dont nous avons exposé une partie dans notre introduction, et la nécessité de progresser désormais par la voie plus pénétrante que nous avons suivie grâce à l'application de la théorie cinétique des collisions.

Cette application, dans le cadre des comparaisons entre les différents phtalates, effectuée cette fois non plus aux phénomènes globaux, mais aux variations respectives de ces phénomènes en fonction d'un facteur isolé, nous a conduit déjà une fois (effet de sel), et conduira encore non plus à de simples règles mais à de nombreuses lois théoriques quantitatives, faisant entrer en jeu des caractéristiques moléculaires, et dont la vérification par l'expérience sous tous leurs aspects (comme par exemple pour l'éq. 7), justifie la détermination numérique de ces caractéristiques.

De telles méthodes, en liaison d'ailleurs avec certaines mesures physiques, permettront sans doute un jour de dégager tous les facteurs agissant sur K_{exp} , facteurs dont les variations en fonction directe de la structure du noyau cyclohexanique, contribueront à éclaircir la connaissance de cette dernière.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Vavon, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 49, 1931, p. 1002.
- (2) W. Hückel, *Berichte*, 67, A, 1934, p. 129.
- (3) D. Capon, Mlle Claudon et R. Cornubert, *Comptes Rendus*, 241, 1955, p. 718.
- (4) R. Cornubert, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 996.
- (5) Winstein et Holness, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5562.
- (6) MM. R. Cornubert, Y. Fagnoni, G. Ivanovsky et B. Vuillemin, *Comptes Rendus*, 247, 1958, p. 379.
- (7) J.-C. Jungers et ses Collaborateurs : *Cinétique chimique appliquée* (I.F.P.).
- (8) Moelwyn-Hughes : *Kinetics of reactions in solution* (Oxford).
- (9) Frost et Pearson : *Kinetics and mechanism* (Wiley).
- (10) Amis : *Kinetics of chemical change in solution* (Macmillan).
- (11) G. Akerlöf : *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 4125.
- (12) W. Hückel et ses Collab. : *Liebigs Annalen der Chemie*, 1938, 533, p. 129.
- (13) Estermann : *Z. f. Physik. Chem.*, 1928, B. I, 424.
- (14) Weissberger et Williams : *Z. f. Physik. Chem.*, 1929, B. 3, 370.
- (15) Stevens, Mc Cabe et Warner : *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, 70, 2449.

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

Rôle physique du solvant dans les cinétiques en solution.

VU ET APPROUVÉ :

NANCY, le 5 Juin 1959.

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

E. URION.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

NANCY, le 6 Juin 1959.

*Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université :*

G. MAYER.

